

La contaminación por COV en museos y exposiciones: Análisis y efectos sobre el patrimonio cultural metálico. Límites y conservación preventiva

Diana T. Lafuente Fernández

Tutor: Dr. Jesús Rodríguez Procopio (UAM)

Director: Dr. Emilio Cano Díaz (CENIM-CSIC)

Agradecimientos

En primer lugar, quería agradecer al Dr. Emilio Cano toda la ayuda que me ha brindado desde un principio. No sólo por haber contado con su experiencia y conocimientos que, obviamente, han influido enormemente en mi formación, sino porque me ha animado a abordar un trabajo así y me ha apoyado en todo momento.

Mi más sincero agradecimiento a todos los profesores durante mi curso de doctorado, en especial a mi tutor, el Dr. Jesús Rodríguez Procopio y al Dr. Carlos Sieiro, por haber confiado en mí y por ayudarme a vencer el miedo con el que entraba al doctorado, traspasando los límites académicamente establecidos.

También quería agradecer al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y al Fondo Social Europeo la beca JAE-Pre que me concedieron ya que, sin ella, no podría haber dedicado todo mi tiempo al estudio y a esta investigación.

Millones de gracias a todos los museos que han colaborado en esta investigación y, especialmente, a todos los profesionales que trabajan en ellos. Gracias a su dedicación, interés y preocupación por el patrimonio hemos logrado avanzar en este ámbito del conocimiento.

Gracias también a la Dra. L.T. Gibson de la Universidad de Strathclyde por ayudarme en mi estancia en Glasgow y a todos los compañeros del departamento, en especial a Craig e Iain, porque sin su ayuda y sentido del humor no podría haber logrado en dos meses poner a punto todos los ensayos. También al Dr. T. Salthammer y a la Dra. A. Schieweck del Fraunhofer WKI Institut por aceptar tutelarme y poner en marcha los distintos ensayos que llevamos allí a cabo. También a Juana, Anette, Christian, Nicole und Alex por esos meses inolvidables de verano y su cariño.

A la Dra. María José Alonso por despertarme la pasión por los metales y animarme a investigar sobre ellos y al Dr. Joaquín Barrio por su inestimable ayuda durante todos estos años.

Un cariñoso agradecimiento a todos los miembros del laboratorio de conservación y restauración del departamento de Prehistoria y Arqueología de esta Universidad, quienes me han aportado una gran formación y conocimiento, tanto profesional como humano.

Al departamento de Conservación Preventiva del Instituto de Patrimonio Cultural de España, en especial a J.A. Herráez, porque él no sabe lo que ha influido en mí y lo que he aprendido, M.^a José, Concha, Dani, Elena y Guille. Sin olvidarme de todo el equipo de formación y laboratorio, así como Sole y Emma, que me han seguido animando un poco más.

No querría olvidarme de mis compañeros del CENIM quienes, en todo momento, han estado ahí de una forma u otra y me han acogido de una forma inmejorable. En especial a Irene, Santi, Iván, Ana, Cris, David, Jesús, Dani, Belén, María, la Dra. María Angustias Cañete, Teresa, Blanca, etc., etc. Millones de gracias por esos viernes.

Finalmente, gracias a mi familia por haberme apoyado en todo lo que he querido hacer y estudiar. En especial, gracias a mi madre y a mi hermano porque eliminaron de mi imaginario las barreras marcadas socialmente en cuanto a conocimiento y en cuanto a género. Sin ellos no sería lo que soy. A mi otra familia, los amigos (de ayer, hoy y de siempre) pero los que han tenido que aguantar estos últimos años de estrés han sido especialmente: Isa (aus San Sebastian), Ana, Álvaro (viva la física!), los mañicos (Alicia y Germi), Susana, Jordi, Esme, Ibon, Estibaliz, Felipe, Jacobo, Borja, Dani, Conrado, Anita, Marco, ¡please understand al completo!, MJ, Jou, Stefano... A la familia faenera: Veruca, Jorge, Arianne, María, Charlie, Javi, Gregor, Dani, etc. A la otra familia de Cultura y por estos últimos años luchando por su relevancia en el panorama de nuestro país: Elena (¡equipo patrimonio!), Gari, María, Zara, Nuria, Cris, Tana, Jazmín, Vanesa, Jorge, Nacho, Germán, Manuela, etc. Y, finalmente, a los romani (mi mancate!): Marta, Pilar, Germán, Moisés, Teresa, Martina, Iván, etc.

Espero, con esta tesis, cerrar una etapa de mi vida y abrir otra.

"I'm gonna break my *rusty* cage and run"

(*Rusty Cage*, Soundgarden)

Índice

Resumen	11
Prólogo	13
Introducción	15
Estado del arte	19
1. Contaminación versus corrosividad: ¿a qué nos enfrentamos?	21
2. El medio ambiente en los museos	22
A) Humedad relativa y temperatura	25
B) La luz y otras radiaciones electromagnéticas	26
C) Contaminantes	27
D) Biodeterioro	28
E) Factores antrópicos	28
F) Fuerzas físicas	28
3. El patrimonio en los museos	30
4. La presencia de contaminantes en museos: definiciones, mecanismos de emisión e investigaciones	31
5. Estudios de la degradación del patrimonio metálico como consecuencia de la presencia de contaminantes en interior. Mecanismos de corrosión del Pb, Cu y Ag	44
5.1. Mecanismos de corrosión del plomo, cobre y plata expuestos a contaminantes de interior	50
6. Estándares/límites de contaminación en museos	54
7. Técnicas utilizadas para el estudio de la presencia de contaminantes y evaluación de la corrosividad en museos	57
A) Técnicas para analizar los COV	57
B) Técnicas para evaluar la corrosividad	59
Motivación y objetivos	61
1. Objetivos	65
Capítulo I: Mediciones de niveles reales de ácidos orgánicos en museos y exposiciones en España	67
1. Procedimiento experimental	69
1.1. Introducción a la metodología experimental	69
1.2. Criterios de selección de los museos	69
1.3. Criterios para la selección de los lugares/vitrinas a analizar	70
1.4. Parámetros a estudiar	71
1.5. Metodología: muestreo pasivo mediante tubos de Palmes	72
1.6. Ensayos de laboratorio	76
1.7. Mediciones de HR y T ^a	77
1.8. Tiras Danchek®	77
2. Resultados y discusión	79
2.1. Parámetros cualitativos	79
2.2. Parámetros cuantitativos: concentraciones de contaminantes y medidas de HR y T.	82

2.3. Medidas de HR y T ^a	94
2.4. Tiras DancheK®	96
3. Conclusiones	98
Capítulo II: Mediciones de la corrosividad ambiental en museos y exposiciones en España	101
1. Procedimiento experimental	103
1.1. Introducción a la metodología experimental	103
1.2. Probetas de Pb y Cu	103
1.3. Ensayos gravimétricos	106
1.4. Análisis mediante técnicas de espectroscopía: Difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman	108
1.5. Técnicas electroquímicas	109
1.6. Análisis colorimétrico	111
2. Resultados y discusión	112
A) Ensayos gravimétricos	112
B) Análisis mediante colorimetría	115
C) Análisis mediante XRD y Raman	120
D) Análisis mediante técnicas electroquímicas	126
3. Conclusiones	132
Capítulo III: Ensayos en laboratorio: mediciones de la corrosividad ambiental y concentraciones de contaminantes	133
1. Introducción a la metodología experimental	135
2. Ensayos de emisiones de los materiales de fabricación de las vitrinas	138
2.1. Metodología experimental	138
A) Mediciones de emisiones de contaminantes mediante métodos pasivos. Metodología	139
B) Mediciones de emisiones de contaminantes mediante métodos pasivos. Resultados y discusión:	142
C) Mediciones de emisiones de COV mediante método activo. Metodología	152
2.2. Resultados y discusión	153
3. Ensayos de corrosividad a bajas concentraciones de COV y tiempos de exposición cortos	157
3.1. Metodología	157
3.2. Resultados y discusión	163
Capítulo IV: Discusión general	173
1. Discusión general	175
2. Conclusiones	188
Referencias	191
Anexo I	211
Anexo II	227
Anexo III	233

Resumen

En los últimos años ha crecido el interés y la preocupación por la presencia de compuestos orgánicos volátiles (COV) en interiores debido a sus efectos perjudiciales para la salud pero, además, este tipo de contaminantes también causan degradación en el patrimonio. Sus fuentes de emisión proceden, en su mayoría, de los materiales que componen la arquitectura de los museos y museografía y, además, de las mismas colecciones que albergan.

Estudios recientes han demostrado que contaminantes como los ácidos orgánicos influyen en la corrosividad ambiental y, por tanto, contribuyen en la degradación del patrimonio metálico.

El principal reto que se plantea en esta investigación es la falta de estudios en el sur de Europa, por lo que se desconoce si esta problemática existe en nuestro país. Además, la mayoría de los estudios se basan en un análisis sistemático de estos contaminantes sin analizar si realmente causan degradación.

Se han sugerido diferentes límites así como nomenclaturas para poder llevar a cabo estrategias de conservación preventiva en museos pero suelen ser muy generales y no tienen en cuenta el resto de variables que pueden influir. De hecho, dentro del ámbito de la corrosión del patrimonio metálico, la HR se plantea como un factor fundamental.

Es por todo esto que se aborda este estudio con el objetivo de dilucidar si realmente existe esta problemática en nuestro país, si los COV presentes en los museos causan degradación en el patrimonio metálico y si los límites planteados por la literatura se consideran idóneos.

La metodología llevada a cabo consistió en analizar los COV in situ, es decir, en un conjunto de museos e instituciones, así como evaluar su efecto en el patrimonio metálico mediante ensayos de corrosión ambiental. Además, se tuvieron en cuenta otros factores fundamentales que pudieran afectar sinérgicamente en la corrosividad ambiental y, por ende, en la degradación de los metales, como la HR. Se pudo comprobar la relación entre la concentración de los COV analizados y la corrosividad pero, para las HR estudiadas, no se observó que hubiera una correlación directa. Por ello, a la hora de establecer medidas de conservación preventiva primará la eliminación de cualquier fuente de COV que el efecto de la HR.

Se analizaron también las emisiones de una muestra significativa de materiales de construcción de las vitrinas de los museos, mediante métodos activos y pasivos, permitiendo su comparación. Además, en ensayos de exposición de probetas metálicas a COV se llegó a observar un efecto inhibitorio.

Finalmente se han logrado sugerir unos límites de concentración de ácido acético y fórmico para la conservación del patrimonio metálico en cobre y plomo, permitiendo aumentar ligeramente las concentraciones propuestas en la literatura.

Prólogo

Actualmente estamos acostumbrados a oír y a usar las palabras “multidisciplinariedad” e “interdisciplinariedad” en todos los ámbitos del conocimiento. En el ámbito científico y de la investigación es esencial que se colabore entre distintas disciplinas para poder obtener unos resultados óptimos, y que se profundice adecuadamente en el estudio de un determinado tema.

Las disciplinas se han ido ramificando y especializando, pudiéndose ampliar y profundizar en el conocimiento de una materia pero perdiendo el punto de vista global de la misma. Por ello, hay que intentar en la medida de lo posible favorecer dicha “interdisciplinariedad”.

Existen muchas disciplinas que son objeto de varios tipos de estudio ya que son necesarias unas bases muy variadas que no se pueden recoger en una sola dirección (tal y como está planteado el sistema de estudios actual). La Conservación y Restauración de bienes culturales es un ejemplo de ello. La formación académica que se recibe es amplia, siendo indispensables los conocimientos en Historia, Historia del Arte, Ciencia de los Materiales, Química, Física, Biología, etc. Es decir, no se podría enmarcar dentro de las dos únicas vías de estudio: las Ciencias y las Letras.

Einstein compartía la opinión de que el hombre de Ciencia era un filósofo de mala calidad¹, sobre todo en el momento en el que la teoría cuántica había desbaratado el conocimiento de la física tal y como se conocía hasta entonces. Al igual que la Gnoseología, la Filosofía de la Ciencia, el Empirismo, el Racionalismo y la Lógica no se pueden separar del estudio científico, resulta difícil desvincular muchas disciplinas de otras con las que están íntimamente relacionadas.

Haciendo una revisión de esas pequeñas incursiones que existen entre el mundo de las Ciencias y las Letras, parece que el surgimiento de dicha “multidisciplinariedad” aparece en un momento en el que ciertamente cada investigador estaba aislado en su grupo. No es que los tiempos hayan evolucionado enormemente y esta barrera se haya traspasado, pero sí se están viendo muchos avances.

Resulta un hecho habitual que un conservador-restaurador o arqueólogo necesite analizar una pieza o saber qué problema tiene en un determinado medio con respecto a posibles contaminantes, y, generalmente, se carece de formación sobre muchas de las técnicas de análisis (a no ser que haya cierto interés en este ámbito) que se pueden utilizar para tal fin. Muchas veces se publican artículos con listas interminables de análisis, coincidiendo que las técnicas usadas sirven para lo mismo y, además, dichos resultados suelen carecer de interpretación, algo esencial y que imperativamente han de obtener el técnico y el arqueólogo o conservador-restaurador en conjunto.

Con todo este discurso pretendo aclarar el porqué de la elección de este programa de doctorado, principalmente, por la riqueza de conocimientos que me ha podido aportar. Mi formación académica ha seguido una línea clara pero, aparentemente, difusa: licenciada en Historia y diplomada en conservación y restauración de bienes culturales, en los últimos años me especialicé en metales, y posteriormente en conservación preventiva. Ha sido el trabajo en museos y exposiciones lo que me ha hecho darme cuenta de las múltiples problemáticas a las que se enfrentan y de las pocas herramientas con las que cuentan los profesionales en este sector. Hace falta un mayor diálogo y formación en este ámbito.

Es por todo esto que mi trabajo de investigación se desmarca de las líneas temáticas habituales en el campo de la Química pero que son una parte esencial para el desarrollo de mi trabajo profesional.

1 A menudo se ha dicho, y no sin justificación por cierto, que el hombre de ciencia es un filósofo de mala calidad [1]

Introducción

En 1852 tuvo lugar en Londres la denominada “gran niebla” (*Great Smog*) que incrementó considerablemente y a unos niveles perjudiciales para la salud, los contaminantes en la ciudad (principalmente SO₂ por la combustión del carbón). De hecho, llegaron a fallecer más de veinte mil personas consecuencia de los efectos provocados por esta alta contaminación.

Los efectos perjudiciales de unos niveles elevados de contaminantes para la salud son evidentes pero, en el ámbito del patrimonio cultural, sucede exactamente lo mismo. De hecho, en 1850 los regentes de la National Gallery de Londres crearon una comisión parlamentaria para investigar la situación en la que se encontraban los cuadros y demás obras dentro del museo debido al oscurecimiento de los mismos. La memoria que se redactó a partir de la opinión popular descartaba cualquier tipo de desplazamiento del museo a un área menos industrializada y, por ende, contaminada, ya que era “un servicio público” y si algún cuadro perecía por el efecto de la “carbonilla industrial”, como decía un parlamentario, “sería como el soldado que muere en el combate por defender a su país” [2, 3].

El patrimonio cultural se puede encontrar en distintos contextos pero indudablemente los museos son las principales instituciones garantes de salvaguardar esos preciados objetos. De hecho, el patrimonio cultural ya no se considera exclusivamente como “material”, sino que hay que entender que existe una inmaterialidad, una memoria que va incorporada al objeto en sí y que le confiere el valor o significancia al mismo².

Según la definición de museo³, la conservación es una de sus principales funciones y los poderes públicos serán los encargados de garantizarla (art. 46 Constitución 1978). La **conservación** se define como todas aquellas medidas o acciones que tienen como objetivo la salvaguarda del patrimonio cultural⁴ tangible, asegurando su accesibilidad a generaciones presentes y futuras⁵. Es un término global que, a su vez, recoge varias acciones o medidas: la restauración, la conservación curativa y la conservación preventiva. Éstas deberán respetar el significado, la lectura y las propiedades físicas del bien cultural.

La **restauración** se basa en medidas directas aplicadas a un bien cultural. Estas acciones directas se llevan a cabo cuando el objeto ha sufrido un deterioro (pérdida de material, corrosión, etc.) dificultando su comprensión, por lo que tienen como fin devolverle la esencia al objeto, favoreciendo así su lectura y estudio.

La **conservación curativa** conlleva acciones relativamente directas. Su objetivo principal es el de frenar o inhibir los procesos que están deteriorando el objeto, intentando a su vez reforzar su estructura. Un ejemplo de este tipo de intervención sería la de estabilizar un bronce en avanzado proceso de corrosión mediante benzotriazol.

2 La recientemente aprobada Ley 10/2015 de salvaguarda del Patrimonio Cultural Inmaterial demuestra la gran importancia de este aspecto.

3 Se pueden encontrar distintas acepciones tanto en la ley 16/1985 citada, como en el RD 620/1987 por el que se establece el Reglamento de Museos de Titularidad Estatal y del Sistema español de museos, o la misma definición del ICOM. A nuestro parecer, ya superadas por el carácter holístico que ha adoptado y su vinculación con la sociedad.

4 Definido en la ley 16/1985 de 25 de junio de Patrimonio Histórico Español y ampliada por la Ley 10/2015 de salvaguarda del Patrimonio Cultural Inmaterial.

5 Terminología aprobada y establecida en la 15ª Conferencia Trienal del ICOM-CC en Nueva Delhi (La India), 22-26 de septiembre de 2009. El ICOM (International Council of Museums) es la organización internacional de museos y profesionales de museos que están comprometidos con la conservación, continuación y comunicación a la sociedad del patrimonio cultural. Esta organización está dividida en comités nacionales, internacionales y regionales y, uno de los más destacados, es el ICOM-CC (Committee for Conservation). Éste tiene como objetivo principal promover la investigación, análisis y conservación de las obras culturales e históricamente importantes, así como los objetivos de la profesión de conservación y restauración.

La **conservación preventiva** es un método indirecto. Las medidas que se toman inciden directamente sobre el contexto donde se encuentra el bien cultural e indirectamente sobre éste. Tienen como fin minimizar o evitar los daños que pueda sufrir el objeto. Uno de los principales ejemplos sobre este tipo de acción y que, además, es el medio que nos ocupa en este trabajo, es el control de las condiciones ambientales donde se encuentra el bien cultural.

La principal diferencia que existe entre estos tres tipos de intervención –además de que sea directa o indirecta–, es que, mientras que la restauración y la conservación curativa suelen modificar de alguna manera el aspecto o apariencia del bien cultural (con respecto al momento en el que se decide actuar sobre él), la conservación preventiva no lo modifica y no influye en el material y estructura de los objetos.

En los últimos años la tendencia, olvidándonos del “sacrificio como si fuera un soldado”, ha sido la de minimizar las intervenciones sobre los objetos, tratando de dar una mayor preponderancia a la conservación preventiva, puesto que es en sí una estrategia de asegurar la estabilidad de los materiales a todos los niveles, incluyendo el económico. Los avances en las técnicas de análisis y el respeto al “original” o a la autenticidad del bien, han traído dos consecuencias evidentes: por un lado, en la mayoría de los casos se ha podido determinar que el origen del deterioro provenía de los factores externos (humedad relativa, temperatura y, más recientemente, contaminantes, etc.) y, por otro, que muchos de los tratamientos de restauración o conservación aplicados han resultado inadecuados con el paso del tiempo. Con esto no se quiere decir que sean dos formas de actuación incompatibles, al contrario, son en muchos casos complementarias ya que, por ejemplo, la aplicación de capas de protección sobre un bien puede responder a criterios de conservación preventiva como curativa. En líneas generales, primará siempre un criterio de conservación preventiva sobre los otros dos, por lo que actualmente el estudio en este campo es fundamental.

El medio o contexto en el que se encuentra el objeto, por tanto, puede influir positiva o negativamente en su conservación. Factores como la humedad relativa, la temperatura, la iluminación, la colonización biológica y la contaminación atmosférica, juegan un importante papel. Nos encontramos frente a un medio en el que podemos intervenir y controlar para poder preservar nuestros bienes culturales y es, por tanto, el medio de acción fundamental. También se tendrá que tener en cuenta la naturaleza de los materiales que componen el patrimonio que alberga el museo y las condiciones de uso y gestión de los objetos. Con esto último nos referimos al hecho de que en muchos casos no se podrán establecer unas medidas de conservación preventiva ideales si, por ejemplo, el bien del que estamos hablando es una fuente hecha en bronce que tiene una utilidad específica. En estos casos habrá que llegar a un compromiso entre el disfrute, uso y accesibilidad al bien con los criterios de conservación. De hecho, en algunos casos suele acarrear bastantes críticas por los profesionales del sector ya que suelen existir factores subjetivos y es difícil mantener unos criterios homogéneos y universales (p.ej. el debate ante la reapertura de la cueva de Altamira).

Uno de los principales agentes de degradación de las colecciones en museos son los contaminantes atmosféricos: SO_2 , NO , O_3 [4], compuestos de azufre reducido (SH y COS) y, en particular, los ácidos orgánicos (ácido acético y fórmico), además de otros factores que pueden actuar sinérgicamente como la humedad relativa. Dentro del patrimonio cultural metálico, la aparición de productos de corrosión compuestos de acetatos y formiatos es típica dentro de atmósferas contaminadas de museos (vitrinas, almacenes, embalajes, etc.). Éstas están causadas por la presencia de vapores de ácidos acético y fórmico que, a su vez, provienen de las emisiones de los materiales utilizados en la construcción de vitrinas, expositores y almacenes: las maderas, siliconas y otros productos de sellado de juntas, lacas y disolventes, barnices y pinturas [5], etc.

Los efectos corrosivos de determinados contaminantes se conocen desde la Antigüedad. El pigmento conocido como blanco de plomo⁶ –que tantas intoxicaciones llegó a producir– fue uno de los colores más preciados. Autores como Teofrasto (*De Lap*, 101), Dioscórides (V, 103), Vitruvio (VII, 12) y Plinio el Viejo (*HN*, XXXIV: 175), le dedican especial atención y explican cómo

6 Blanco de plomo o cerusita.

obtenerlo⁷. En líneas generales, es carbonato de plomo con hidróxido de plomo y se forma en el metal de plomo con la intervención de ácido acético y dióxido de carbono.

Autores [7] como Watson [8], Brame [9], Southerden [10], Dunsheath [11], Merrick [12], Kingzett [13-16] y Fritz [17], a finales del XVIII, s. XIX y principios del XX, manifiestan su preocupación ante la corrosión manifestada en plomo cuando se encuentra cerca de madera de roble, o también en el caso de este metal y el zinc cuando están cerca de la acción de los vapores emitidos por la trementina o el aceite de lino.

Los estudios de corrosión o corrosividad ambiental⁸ se han centrado en atmósferas exteriores puesto que las concentraciones de contaminantes como el SO₂, NO_x y Cl⁻, son mayores y causan un deterioro más acelerado que en el caso de los contaminantes presentes en los ambientes de interior⁹ [4, 19-29]. En ambientes de exterior, factores como la radiación UV e IR, las partículas, y otros tipos de contaminantes biológicos (colonizaciones de microorganismos, algas, hongos, etc.), han de tenerse también en cuenta. Es importante destacar el hecho de que en objetos metálicos situados al aire libre no se suelen encontrar productos de corrosión provocados por la presencia de CO₂, algo significativo para el caso del plomo¹⁰. Pero se ha podido observar cómo la degradación causada por otros contaminantes “menos agresivos” es sustancialmente mayor en entornos museísticos. En este sentido cabe destacar los estudios sobre el efecto del ácido acético y fórmico, que provocan degradación en materiales calcáreos –p.ej. la enfermedad de Byne– [30-32], terracota y cerámica [33, 34], vidrio [35], documento gráfico [36], (tri)acetatos de celulosa [37] y principalmente metales [38-53]. De hecho, las concentraciones de formaldehído, ácido acético y fórmico, serán mayores en ambientes de interior que en el exterior¹¹, provocando consecuentemente mayores daños.

Con respecto a los denominados como compuestos orgánicos volátiles (COV)¹² sí se han efectuado diversos estudios sobre su presencia y análisis en museos, principalmente en el ámbito del IAQ o calidad de aire de interior [56-60], pero hay pocos estudios que aborden exhaustivamente su efecto directo sobre el patrimonio [50, 51, 61].

En cuanto a los límites o estándares establecidos para el control de las condiciones ambientales en museos, las primeras directrices fueron recomendadas por Plenderleith entre 1956 y 1961 [62], comenzando a ampliarse el espectro a partir de los '60 con recomendaciones sobre la iluminación [63], la forma de tratar las obras de arte durante el transporte [64], etc. Simples recomendaciones, que no llegaban a ser estándares en sí normalizados. Fue en 1963, cuando el grupo americano del IIC (*International Institute for Conservation*) publicó el *Murray Pease Report* [65] debido a la necesidad de crear un corpus de principios y métodos dentro de la profesión de conservador-restaurador, entonces en desarrollo. A lo largo de los '70 y '80 fueron aprobándose medidas para el correcto almacenamiento de piezas, también para su embalaje y transporte, durante su exposición, posible vandalismo, desastres naturales, control climático, iluminación, etc. Medidas que actualmente llegan a estar recogidas en normas ISO o, en nuestro caso, AENOR como, por ejemplo, para el transporte [66], embalaje [67], diseño de vitrinas [68] o normalización terminológica [69].

7 El plomo debía introducirse en un recipiente con vinagre, evitando el contacto directo con él y cubriéndose después. Solamente Galeno y Teofrasto hacen especial mención al hecho de que tuviera que dejarse secar o enterrar durante un tiempo, evitando el contacto con el aire. [6]

8 Se definirán más adelante estos términos.

9 Principalmente se han estudiado las interacciones entre los objetos metálicos en exteriores y los gases ácidos (SO₂, SO₃, NxOy, Cl⁻), la luz (UV, IR) y los hidrocarburos pesados o ligeros [18].

10 Esto se debe a que dichos objetos se lavan continuamente y porque otros ácidos más fuertes presentes en la atmósfera tenderán a atacarlos, transformándose en cloruros, sulfatos y nitratos.

11 Algunos estudios interesantes surgieron en los '80, donde indicaban la presencia de ácidos orgánicos en la atmósfera, siendo, por ejemplo, en el caso del Sur de California, más alta la concentración de ácido fórmico que la de acético [54]. En el caso de los análisis de pátina llevados a cabo en la Estatua de la Libertad, la concentración de acetatos era mayor que la de formiatos, constatándose su presencia en ambientes de exterior sin tener madera en contacto [55].

12 Ahondaremos en esta distinción más adelante.

Hay que entender que las medidas o límites adoptados en los museos entran más en el ámbito de la museología que en la llamada ciencia de la conservación¹³ ya que, en muchos casos, son orientativos y relativos, manteniendo unas medidas generales sin entrar a diferenciar cada caso o material en particular. Las recomendaciones de máximos y mínimos más típicos en museos son los de humedad relativa, iluminación y temperatura. En cuanto a los metales, las condiciones generales recomendadas son de 20-25% de HR para el Cu y sus aleaciones, y 30-40% de HR para el Fe [70, 71]. La iluminación, en nuestro caso, no tiene gran relevancia porque entran dentro de los materiales poco sensibles (a no ser que tengan algún tipo de pigmentación exterior). Y, dentro de los contaminantes atmosféricos, sólo recientemente se han empezado a incluir algunos de interior como el acético y el fórmico que son los que más afectan a metales como el plomo.

En el ámbito de los museos la planificación es una de las estrategias fundamentales para la gestión y consecución de los objetivos que se planteen. Por ello se han formulado distintas herramientas como el plan museológico [72], planes estratégicos o directores (como el del Museo Nacional del Prado o Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía), etc. Dentro del plan museológico, por ejemplo, existen varios programas para estructurarlo en objetivos y uno se dedica a las colecciones, en donde existirá un plan de conservación para las mismas, primando criterios de conservación preventiva. Así, una de las estrategias fundamentales es el análisis de riesgos o *risk management* que se usa habitualmente en el ámbito de los seguros y de la prevención, comenzándose a implantar recientemente en los museos (p.ej. planes de protección de colecciones ante emergencias [73], de nuevo con vistas a implantar de manera eficiente medidas de conservación preventiva [74, 75].

El estado del arte lo vamos a dividir en varios apartados temáticos y queremos hacer especial énfasis en que a lo largo de él irán surgiendo las hipótesis que siguen abiertas en la investigación y que sembrarán los objetivos de este trabajo.

- » Contaminación versus corrosividad: ¿a qué nos enfrentamos?
- » El medio ambiente en los museos.
- » El patrimonio en los museos.
- » La presencia de contaminantes en los museos: definiciones, mecanismos de emisión e investigaciones.
- » Estudios de degradación del patrimonio metálico en museos como consecuencia de la presencia de contaminantes de interior. Mecanismos de corrosión del plomo, cobre y plata.
- » Estándares/límites de contaminación en museos.
- » Técnicas utilizadas para el estudio de la presencia de contaminantes y evaluación de la corrosividad en museos.

13 La Ciencia de la Conservación (Conservation Science) es el estudio de la conservación de los bienes culturales a través de la investigación científica y el uso de técnicas analíticas. Su objetivo principal es el de conservar esas obras sirviéndose para ello de técnicas que pueden usarse también en la Arqueometría, pero conviene diferenciar ambas disciplinas.

Estado del arte

1. Contaminación versus corrosividad: ¿a qué nos enfrentamos?

La **contaminación atmosférica** tiene múltiples definiciones pero si nos atenemos a la legislación nacional (Ley 34/2007 de calidad y protección de la atmósfera), se define como “la presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza”.

La Constitución de 1978 establece competencia exclusiva al Estado para dictar la legislación básica sobre protección del medio ambiente, siendo las Comunidades Autónomas las encargadas de desarrollarlas según sus Estatutos de Autonomía. Por otra parte, conviene recordar que la mayor parte de los límites establecidos y los objetivos que se plantean a corto-largo plazo provienen de directivas europeas que son posteriormente adoptadas en la legislación nacional. Un ejemplo de esto lo tendríamos en la directiva europea sobre limitación de emisiones de COV 1999/13/CE transpuesta a nuestra legislación mediante el RD 117/2003. De hecho, el Acuerdo de París de 2015 ha planteado el marco y los límites ideales a adoptar conforme a unas estrategias marcadas para cada país participante.

Con respecto a la **corrosividad**, aparece definida en varias normas UNE-EN ISO como la 11844 para atmósferas de interior o las 9223-9226 para exterior, como “la capacidad de una atmósfera para causar degradación en un sistema (o material) dado” [76-80].

Por tanto, según la definición de contaminante se entiende que este tiene que causar un daño sobre el material, es decir, causar corrosión en el ámbito de los metales, que es el que nos ocupa. Sin embargo, hay muchos contaminantes de los que se desconoce su efecto nocivo sobre los materiales (el bien cultural, en nuestro caso).

En los museos habrá distintos ambientes, siendo el que está en contacto directo con el bien cultural en donde se extremarán las precauciones y donde se minimizará la presencia de contaminantes. Este medio suele ser la vitrina que sirve de contenedor para la exhibición de las piezas, así como para garantizar unas medidas de seguridad correctas.

2. El medio ambiente en los museos

El **medio** o “ambiente” se define como “el entorno de un bien, que pueden incidir en su estado (de conservación) y que tales aspectos pueden ser de origen humano, físico, químico, biológico o climático” [82].

El seguimiento, análisis y control de las condiciones ambientales son por tanto necesarios para establecer un buen plan de conservación preventiva dentro del museo y gestionar las colecciones. Pero no sólo el medio, sino también se tendrá que conocer la naturaleza del material y otros factores a los que ya se ha hecho alusión como el uso del mismo.

Dentro de la envolvente del bien cultural en un museo podemos distinguir varios espacios entendidos como una suerte de muñeca rusa o matrioska, en donde se parte de un sistema externo para pasar a un ambiente y distintos micro-ambientes (imagen 1). Así, podemos distinguir [75]:

- » Sistema externo, que constituiría el ambiente más externo del bien y que está dominado por los factores naturales que dependen de la climatología, ubicación (orientación, geomorfología), tipo de entorno (urbano, rural, industrial), etc.
- » La envolvente, que sería el edificio o las vitrinas, adquiriendo especial relevancia en el caso de edificios históricos porque son bienes a conservar en sí mismos.
- » El sistema interno, que sería el medio en contacto directo con el bien cultural, con características particulares de humedad, temperatura, iluminación o contaminación.

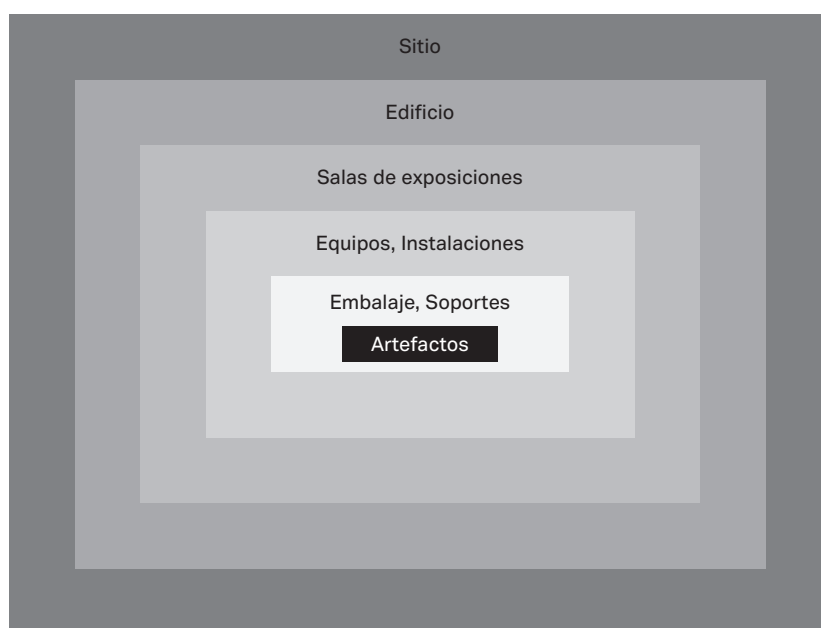


Imagen 1: Esquema del medio en un museo que alberga distintos espacios como si fuera una muñeca rusa [75, 83]

Dentro del espacio expositivo del museo y en los almacenes, existen diversos recursos, dispositivos y técnicas expositivas para exhibir las colecciones y conservarlas en unas condiciones óptimas[84]. La arquitectura general del edificio y sus características también jugarán un papel importante ya que la arquitectura de la exposición tendrá que adaptarse a ésta y, además, el mismo edificio del museo será objeto de conservación y protección ya que tienen categoría legal de Bien de Interés Cultural (BIC).

En cuanto a la arquitectura de la exposición y museografía se pueden contar con diversos elementos como vitrinas y distintos tipos de soportes utilizados en el interior o exterior de las mismas. Además se tendrán que tener en cuenta factores como la iluminación, el grafismo,

la conservación de los bienes, el uso de museografía interactiva, la ergonomía y proxemia, así como los itinerarios y circulaciones.

La **vitrina** es el medio más utilizado porque cubre 3 funciones: seguridad, conservación y diferenciación expositiva. En este ámbito se tendrán que tener en cuenta diferentes características como la accesibilidad de los visitantes y el fácil acceso por los profesionales del museo, la relación espacial entre las piezas, las características estéticas de las mismas según el discurso de la museografía (p.ej. contextualizadas en su medio original como el Museo de Soane en Londres o el MNCARS totalmente neutro), etc. Y, fundamentalmente, se tendrán que tener en cuenta factores ambientales/conservación, los materiales de fabricación y la seguridad.

Hay diferentes tipos de vitrinas pero, en general, responden a la siguiente tipología:

- » **Vitrinas horizontales**, tipo mesa o pupitres, pensadas para colocar objetos en horizontal y observarlos desde arriba (p.ej. numismática, libros, documentos y joyas). A veces están adosadas a la pared o exentas y pueden contar con iluminación en su interior (imagen 2).



Imagen 2: *Vitrina de anoxia construida por el IPCE y SIT para el MNCARS. En su interior obra de Dalí (foto twitter MNCARS).*

- » **Vitrinas verticales exentas**, pensadas para su observación vertical y desde varios flancos, por lo que cuenta con los 4 lados transparentes (imagen 3). Algunos incorporan sistemas de iluminación en el techo o suelo de la misma. Son para obras tridimensionales como esculturas, instrumentos musicales, indumentaria, etc.



Imagen 3: *Vitrina vertical del Museo de América. Escultura de Andrés García (s. XIX)*

- » **Vitrinas verticales adosadas**, son las que tienen, al menos, una cara opaca adosada a la pared, que funciona como fondo (imagen 4). Están pensadas para objetos que requieren ser colgados o expuestos en varios planos, sirviéndose de estantes, ganchos, etc. Se usan para indumentaria, mobiliario, armas, etc. Son el modelo preponderante. El fondo opaco permite la impresión de textos, ilustraciones, etc. Disponen normalmente de iluminación interior. Estas pueden estar suspendidas, empotradas o ser corridas (casas museos) o compartimentadas.



Imagen 4: Vitrina de la Fundación-Museo Jorge Oteiza (Navarra). Foto: Elena Martín.

- » **Planeros**, se suelen instalar en la parte inferior de vitrinas como complemento a otra y sirven para disponer objetos especialmente sensibles a la iluminación como documento gráfico, materiales orgánicos, o armas, utensilios de medicina, etc.

A su vez, atendiendo al tipo de intercambio entre la atmósfera interior y exterior a la vitrina, podrán ser estancas, anóxicas, con ventilación mecánica de aire, etc.

Las vitrinas son los expositores que sirven para exhibir los bienes culturales y la que crea el micro-ambiente que caracterizará el contexto donde se encuentran estas piezas. Aunque actualmente existe una gran variedad en donde se incluyen sistemas de filtrado y seguimiento de las condiciones ambientales en su interior, en sus orígenes carecían de ellos por lo que su función primaria era la de proteger los bienes ante los riesgos exteriores: ladrones, visitantes, etc., incluyendo la contaminación externa.

Los materiales que se utilizan en su construcción son de lo más variado: madera, tableros manufacturados de madera (siendo los de fibras de densidad media –DM– los más habituales en las exposiciones temporales), metálicas (principalmente aluminio o acero), cartón (p. ej. en exposiciones “sostenibles” como la de “Nikola Tesla. Suyo es el futuro” de la Fundación Telefónica nov. 2014-feb. 2015), con materiales reciclados, planchas de PVC (p.ej. el Simopor®), etc. Además, los productos para construcción y acabado que se usan son de amplio espectro: selladores de silicona para el sellado de las vitrinas (más o menos “neutras”), vidrios (normalmente de seguridad como los Stadip®), pinturas (al agua, alquídicas, vinílicas, etc.), barnices, ignífugantes, etc. También se cuenta con otros elementos que tendrán una importancia dentro de la museografía¹⁴ o en el almacenamiento de las obras: espumas de polietileno (PE) y polipropileno (PP), antideslizantes de poliuretano (p.ej. Bumpon®), fundas termorretráctiles para el agarre de ciertos elementos, imanes para la fijación de piezas, textiles para cubrir las vitrinas (con pH inferior a 7), cartón pluma (“neutros”), etc.

¹⁴ Técnicas y elementos usados para la exhibición de los bienes culturales en museos.

También habrá soportes verticales y horizontales, que servirán de material auxiliar para disponer los bienes dentro de las vitrinas. Así tendremos perchas para vestimentas, podios para exhibir, por ejemplo, orfebrería en distintas alturas, estanterías (normalmente transparentes) para todo tipo de objetos, dispositivos de acero inoxidable, metacrilato a medida, etc., que completan y sirven de apoyo a piezas que tengan cierta inestabilidad dentro de la vitrina, etc. Este tipo de soportes están contruidos también con una gran variedad de materiales, predominando la búsqueda de que sean lo más inerte posibles.

Merecen especial atención los museos de Ciencias Naturales que han utilizado como recurso los famosos dioramas para intentar ubicar y representar las especies animales dentro de su hábitat con una escenografía completa. Normalmente las especies están disecadas, utilizándose dentro de ese espacio otros elementos de naturaleza orgánica para otorgarle mayor veracidad. Las soluciones que se daban en el pasado para evitar el deterioro y el ataque biológico de estos elementos era el uso de pesticidas tan peligrosos como el DDT, dificultando en la actualidad el acceso y mantenimiento de dichas colecciones por la gran presencia de contaminantes peligrosos para la salud [56, 59, 85-88].

Con el avance en las técnicas de análisis y de la tecnología en general, se ha podido observar cómo, en algunos casos, el agente causante del deterioro no se encontraba en el exterior sino en el mismo interior de las vitrinas: las emisiones de los materiales de construcción de las mismas o de los mismos objetos contribuían a crear un ambiente nocivo que, además, por su baja permeabilidad incrementaba enormemente la cantidad de contaminantes [89, 90]. De esta manera, las estrategias de control son esenciales para reducir la presencia de contaminantes y, por ende, el deterioro de los bienes culturales.

Es por ello que todos los espacios dentro de un museo, públicos o privados, incluyendo el mismo contenedor o arquitectura, son objeto de la conservación preventiva. Es una cuestión transversal que tiene que implementarse a todos los niveles de trabajo dentro de un museo: desde el más básico de mantenimiento cotidiano, pasando por la seguridad, documentación de los bienes culturales, etc. Por ello, todo el personal del museo realiza en su día a día acciones de conservación preventiva y tiene que existir una difusión al respecto para concienciar a todo el personal del mismo.

En todos estos medios entrarán en juego otras variables y factores que se tendrán que tener en cuenta por sus posibles efectos sinérgicos, especialmente en el ámbito del patrimonio metálico [91]:

A) Humedad relativa y temperatura

La humedad relativa (HR) es la relación, expresada normalmente en porcentaje, de presión parcial de agua en la atmósfera a una temperatura determinada, y la presión de vapor de saturación del agua a esa temperatura [92]. Mientras que la temperatura indica el nivel de energía cinética de sus moléculas y se expresa según el SI¹⁵ en °C. Ambos parámetros están interrelacionados, siendo la HR función inversa de la T. Ambos factores vendrán determinados, dentro del espacio en contacto directo con el bien, por el sistema de calefacción-refrigeración, fuentes de humedad (goteras, respiración de los visitantes), proximidad a fuentes de calor (ventana o sistema de iluminación), su envolvente (permeabilidad de la vitrina o arquitectura).

Los parámetros que se han de tener en cuenta para la evaluación de los riesgos derivados de estos factores son [75]: los niveles máximos de HR y T, las fluctuaciones (oscilaciones absolutas), la vulnerabilidad del bien cultural por su naturaleza y estado de conservación, el posible efecto sinérgico con otros factores, etc.

Si bien los termohigrógrafos eran los instrumentos por antonomasia que se usaban para monitorizar estos factores en los museos, actualmente se usan termohigrómetros electrónicos (UNE-EN 15758, 2010), que se basan en la respuesta eléctrica ante el cambio de las condi-

15 Sistema Internacional de Unidades.

ciones en el medio. Normalmente se usan dataloggers que van registrando la información por una variable de tiempo que se puede programar (p.ej. horas, minutos) y esa información puede quedar registrada en el mismo instrumento o transmitirla mediante radiofrecuencia a una estación base, que a su vez vuelva la información a un ordenador central. Normalmente los museos cuentan con esta última versión para controlar los datos a tiempo real.

En cuanto a los efectos de ambos factores, la HR influye en la estabilidad de los materiales, especialmente en los higroscópicos, pudiendo provocar dilataciones y contracciones que, a su vez, pueden desencadenar en fracturas o grietas. Además, una alta o muy baja HR (a su vez baja o alta Tª) provoca el reblandecimiento y desecación de materiales orgánicos (adhesivos y aglutinantes). En materiales orgánicos, por ejemplo, favorece la proliferación de microorganismos causantes de biodeterioro.

En el caso de los metales, los procesos de corrosión se producen ante la presencia de una fase líquida (exceptuando en algunos casos¹⁶), creándose en la superficie de contacto una diferencia de potencial y favoreciendo que pasen a la disolución como cationes los átomos del metal con mayor energía, permaneciendo en el metal los electrones cedidos [93]. Se puede expresar mediante la siguiente ecuación:



Es por tanto la HR uno de los factores fundamentales a tener en cuenta en el ámbito de los metales.

En cuanto a los niveles y recomendaciones dados en la literatura, se siguen manteniendo de manera general criterios de referencia adoptados desde la II Guerra Mundial (National Gallery), generalizándose un 50% de HR con una oscilación tolerable del $\pm 5\%$ para la HR y $\pm 2^{\circ}\text{C}$ para la Tª. Pero estudios posteriores basados en la investigación científica han puesto de manifiesto que hay que tener en cuenta la naturaleza del objeto, estado de conservación, histórico del clima, uso y otros factores ambientales a la hora de fijar unos niveles de HR y Tª, por lo que cada colección necesitará unas condiciones concretas. En líneas generales, el sistema que tenga el museo debe garantizar un control de la HR para que las oscilaciones no superen el 20% dentro del rango de 30-70% y la temperatura no descienda de los 17°C ni supere los 27°C . De hecho, existe una norma europea (UNE-EN 15757) que establece los criterios que han de tenerse en cuenta a la hora de determinar el intervalo de referencia de HR para materiales orgánicos pero es extensible al resto de materiales y en lo único en lo que es específica es en el reducir las fluctuaciones.

Los sistemas de control de estos factores podrán ser pasivos, como el gel de sílice (p.ej. Art-Sorb®) o activos como los sistemas de calefacción o aire acondicionado.

B) La luz y otras radiaciones electromagnéticas

La luz es la radiación electromagnética visible al ojo humano pero, dentro del espectro electromagnético, la radiación UV e IR tiene que tenerse en cuenta a la hora de evaluar los efectos sobre los bienes culturales. Estas tres regiones del espectro electromagnético son las que se tienen que tener en cuenta a la hora de evaluar la degradación de los bienes culturales por su causa.

Cuando se ilumina una obra, ésta absorbe la radiación de todo el espectro, incluido el visible. Esta radiación lleva asociada una energía que es capaz de alterar y, por tanto, degradar la estructura de la materia que compone el bien cultural. Como ya hemos mencionado, es la radiación UV la que tiene más energía y, por tanto, será la que produzca fotodegradación, desintegrando y produciendo una degradación característica del material. Por otra parte, la IR favorecería la aceleración de las reacciones químicas por calentamiento.

16 Como la corrosión seca provocada por altas temperaturas.

De entre los procesos de degradación causados por el efecto de la luz son especialmente sensibles los materiales de origen orgánico pero, dentro del ámbito de los metales, esto tiene que tenerse en cuenta, especialmente ante la posibilidad de que ciertas reacciones químicas se den o tengan lugar efectos sinérgicos. Un ejemplo de esto lo tendríamos en la oxidación del formaldehído en ácido fórmico en la superficie metálica, presumiblemente como consecuencia de la fotooxidación o la presencia de contaminantes como el O_3 [94]. Lo mismo sucede con el acetaldehído o, incluso, con terpenos, tal y como se explicará más adelante [95, 96].

Como consecuencia de la degradación de material orgánico, incluidos los plásticos, se darán emisiones de COV como consecuencia de la fotooxidación y las reacciones químicas que se dan. En este sentido, hay diversos estudios sobre las emisiones de la degradación de la celulosa de documento gráfico [97], emisiones COV procedentes de las maderas [57, 58] o de los mismos plásticos [5, 95].

Los parámetros que se tendrán en cuenta a la hora de controlar la iluminación son las emisiones de UV además de los luxes, estableciéndose unos límites según el tipo de patrimonio (tabla 1).

Clasificación	Tipología	Luxes
R0	Insensibles: materiales inorgánicos como metal, piedra, cerámica.	400
R1	Sensibilidad baja: óleo, frescos, madera, hueso y algunos plásticos.	200
R2	Sensibilidad media: trajes, acuarelas, grabados, muestras botánicas, piel, plumas, manuscritos, etc.	50
R3	Sensibilidad alta: objetos muy sensibles a la luz como sedas, colorantes, periódicos.	50

Tabla 1: *Clasificación de los materiales según su sensibilidad a la luz por la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE) en 2004 [75].*

Algunos de los sistemas de seguimiento pueden ser luxómetros (miden la iluminancia o intensidad de la luz, algunos incorporan la medición de UV) o radiómetros, (mide la radiación UV en relación con la cantidad de luz incidente).

Los sistemas de control que se pueden usar son filtros anti-UV en vitrinas o ventanas, limitar la iluminación y exposición de los materiales más sensibles, etc.

C) Contaminantes

Aunque abordaremos este factor con mayor profundidad más adelante, los parámetros que tendrán que tenerse en cuenta en el museo son las posibles fuentes de contaminación interior, la calidad del aire exterior y estanqueidad del edificio, así como la circulación del aire e instalación de ventilación y aire acondicionado.

Los métodos de seguimiento de contaminantes son pasivos, donde la muestra se obtiene mediante la exposición durante un tiempo determinado de un sustrato químico que capta los contaminantes mediante un proceso de absorción/adsorción (p.ej. los tubos de Palmes), y los activos, donde la muestra se obtiene mediante la circulación del aire a través de un filtro que retiene los contaminantes en un captador o pasa por un sistema de análisis directo (p.ej. tubos Tenax™, medidores portátiles, etc.).

En este apartado hay que hacer especial énfasis en métodos como el test de Oddy ya que, en el ámbito de la conservación, se ha erigido como un sistema sencillo a la hora de evaluar la idoneidad del uso de ciertos materiales en museos en referencia con sus emisiones de contaminantes y, por ende, posible deterioro de las colecciones.

Los métodos de control o mitigación consisten en el filtrado de gases y partículas mediante filtros, por ejemplo, de carbón activado, el uso de barreras mediante materiales como el Melinex® o Marvelseal®, etc.

En cuanto a los límites y estándares planteados, existen distintas normativas en cuanto al exterior e interior pero normalmente circunscritos al ámbito de la salud, mientras que para los museos y bienes culturales hay límites sugeridos pero son más orientativos que de obligado cumplimiento y, en todos los casos, dependerá de la situación y medio en el que nos encontremos (ver apartado de estándares).

D) Biodeterioro

El biodeterioro es la alteración de las propiedades físico-químicas y mecánicas de un material por acción de organismos biológicos. La proliferación de estos organismos se deberá al resto de factores ya mencionados de HR, Tª, iluminación y contaminación, por lo que se puede decir que actúan sinérgicamente o pueden impedir su aparición (p.ej. unas altas concentraciones de COV impiden la proliferación de microorganismos).

El ataque de insectos, hongos, bacterias, algas, líquenes, musgos, plantas vasculares e, incluso, roedores y aves, es un importante problema para las colecciones, sobre todo las de materiales orgánicos porque constituyen un alimento y soporte ideal. Con respecto a los metales, normalmente no tienen influencia, exceptuando en medios anóxicos (p.ej. submarino) por efecto de bacterias sulfato-reductoras.

E) Factores antrópicos

Son quizá los factores más agresivos de todos ya sea por acción negligente, acción antisocial u omisión. También tenemos que tener en cuenta que muchas de las acciones que ahora podemos considerar negligentes, en el pasado podría responder a un ideal político o religioso. Pasamos a describirlas a continuación:

- » **Degradaciones accidentales**, ya sea por un descuido o una mala manipulación del bien cultural o, incluso, una mala restauración. Todo movimiento interno y externo entre museos tendrán que hacerse con la supervisión del personal cualificado y los medios auxiliares necesarios..
- » **Actos antisociales**, es decir, acciones con intencionalidad de ejercer un daño al bien, como podría ser el rasgado de una pintura como acción política (p.ej. la Venus del espejo).
- » **La omisión** a la hora de proteger un bien cultural estaría basada en el desconocimiento de las necesidades que esa obra podría tener, por ejemplo, a la hora de su transporte, manipulación y embalaje, el control de los factores ya mencionados de degradación (p.ej. el control del aforo para controlar aumento de HR o emisiones), o, lo que es más importante, la adecuación de la instalación de exposición y almacenaje.

Por otra parte, no podemos olvidar que todo bien cultural tiene una dimensión histórica y, por tanto, es un documento histórico en sí mismo. Por ello, tendrá que ser accesible para su manipulación y estar dentro de un ambiente en el que el ser humano se encuentre dentro de un confort, llegando a un equilibrio entre accesibilidad y conservación.

F) Fuerzas físicas

Entendidas como la fuerza que puede dañar un objeto por rotación, deformación, estrés o presión. Las cinco fuerzas más importantes en este sentido son el impacto (el resultado de

que algo golpee al objeto), shock (el resultado de un gran impacto), vibración (la oscilación con respecto a un punto de referencia), presión (la fuerza aplicada por área del material) y abrasión (es el efecto del roce de dos superficies en contacto).

Además se tendrían que tener en cuenta otros riesgos como los naturales, ya sean meteorológicos (p.ej. lluvias torrenciales), climatológicos o geológicos (p.ej. terremotos como el acaecido en Lorca). De hecho, hace poco se publicó el Plan Nacional de Emergencias y Gestión de Riesgos en Patrimonio Cultural con vistas a crear una serie de metodologías y protocolos ante eventos de este tipo [98].

Dentro del ámbito del patrimonio metálico, las esculturas situadas en el exterior sufrirán una degradación continua debido al lavado superficial provocado por la lluvia. Los productos de corrosión que se crearán dependerán del medio (p.ej. en medios con Cl^- y siendo una escultura en bronce, predominarán los cloruros de cobre)[18, 28].

Otro caso bastante particular es el del patrimonio industrial, entendido como “el conjunto de los bienes muebles, inmuebles y sistemas de sociabilidad relacionados con la cultura del trabajo que han sido generados por las actividades de extracción, de transformación, de transporte, de distribución y gestión generadas por el sistema económico surgido de la “revolución industrial”. Estos bienes se deben entender como un todo integral compuesto por el paisaje en el que se insertan, las relaciones industriales en que se estructuran, las arquitecturas que los caracteriza, las técnicas utilizadas en sus procedimientos, los archivos generados durante su actividad y sus prácticas de carácter simbólico” [99]. Dentro de este patrimonio hay una predominancia del material metálico que estará expuesto a estos factores en la actualidad pero que, además, durante su uso en el pasado (p.ej. altos hornos en Bilbao o la minería de La Unión) sufrió también un debilitamiento estructural debido a su uso, por lo que resultará importante extremar las medidas de conservación.



Imagen 5: Escultura situada en Ambiorixsquare, (Bruselas) con una pátina formada por el lavado continuo de la superficie metálica y los productos de corrosión.

3. El patrimonio en los museos

Como ya se ha mencionado, una de las principales funciones de los museos es asegurar la conservación del patrimonio que custodia para el disfrute de las generaciones presentes y futuras. Este patrimonio es de diferente naturaleza debido a su composición y cada museo, dependiendo de su tipología, albergará distintas colecciones. Así, en un museo de arqueología como el Museo Arqueológico Nacional podremos encontrar desde materiales en piedra como la Dama de Elche, pasando por material orgánico como las piezas de plumaria, o metálico como el bronce del Sacerdote de Cádiz. Por otra parte, si nos consideramos un museo como el del Traje, principalmente tendremos materiales orgánicos, concretamente, textiles, aunque su colección alcanza una recopilación más amplia de materiales.

Así, podemos dividir las colecciones teniendo en cuenta su composición en:

- » **Materiales orgánicos**, cuyo principal elemento de composición es el carbono y, a su vez, son de *origen natural*, es decir, provienen del mundo vegetal, animal, etc., o de *origen sintético*, como los plásticos. Su principal característica es que son higroscópicos, por lo que son especialmente reactivos con determinados factores como la HR y el ataque biológico, además de ser especialmente sensibles a la luz.
- » **Materiales inorgánicos**, son los que su elemento principal no es el carbono y el ejemplo más claro son los minerales. Estos materiales son sensibles a la HR, presencia de sales y principalmente a la contaminación, viéndose poco afectados por la luz.

La tecnología de fabricación también afectará a la degradación del mismo, así, en el caso de los metales, la forja y el temple en la fabricación de, por ejemplo, una espada provocará un tipo de corrosión característico debido a la estructura metalúrgica derivada de dichos tratamientos.

El principal problema al que nos enfrentamos es al hecho de que los bienes culturales suelen ser materiales compuestos, es decir, formados por materiales de distinta naturaleza (en muchos casos, mezclando orgánicos e inorgánicos) complicando un poco más su comportamiento ante factores que puedan degradarlos y su conservación. Y, por otra parte, se hallan insertos dentro de un medio que les condiciona y que se caracteriza por una multitud de factores que pueden actuar sinérgicamente, como veremos a lo largo de los epígrafes.

Dentro de esta investigación se ha colaborado con museos de diversa índole, abarcando materiales tanto orgánicos como inorgánicos pero centrándonos principalmente en los espacios y vitrinas con colecciones del patrimonio metálico para evaluar la corrosividad.

4. La presencia de contaminantes en museos: definiciones, mecanismos de emisión e investigaciones

En líneas generales y dentro del medio del museo, se pueden encontrar dos tipos de contaminantes:

- » Los llamados de exterior, ya que su presencia cuantitativamente es mayor en atmósferas exteriores y son predominantemente inorgánicos (p.ej. O_3 , NO_x).
- » Los de interior, puesto que cuantitativamente son también mayoritarios en este ambiente y suelen ser orgánicos (p.ej. el ácido acético).

Igualmente se encontrarán contaminantes de “exterior” en el “interior” y viceversa, pero en el caso de los contaminantes de exterior dependerá en buena medida de los sistemas de ventilación, filtrado y el grado de impermeabilidad del museo para reducir al máximo su presencia. En este sentido es importante señalar que museos ubicados en áreas urbanas con una gran incidencia de estos contaminantes que, en algunas épocas del año, llegan a ser problemáticos (p.ej. el paseo del Prado o la zona de Méndez Álvaro, teniendo en cuenta la red de estaciones de calidad del aire del Ayuntamiento de Madrid), tendrán que extremar precauciones. Así, museos como el del Prado o el MNCARS poseen un sistema de filtrado y de ventilación que hace reducir a una concentración nula la presencia de dichos contaminantes en el interior de sus instalaciones¹⁷.

La tabla 2 muestra a modo de resumen las concentraciones de distintos contaminantes en los tres tipos de ambientes: exterior, interior y vitrinas (como un caso extremo de ambiente de interior). Un factor a tener en cuenta es que las concentraciones de exterior y de vitrinas se han obtenido de varios sitios, realizándose la media de éstos, mientras que en el caso de ambientes de interior, solamente se recogen las mediciones hechas en un lugar, por lo que en el caso de algunos contaminantes son bastante altas, pudiendo inducir a un error en su interpretación [57, 100-103].

Tabla 2: Concentraciones típicas de contaminantes en una atmósfera urbana, en una atmósfera interior, y en el interior de vitrinas de museos [100, 102, 104-106].

Nombre	Fórmula	Concentración en atmósfera urbana exterior (ppb)	Concentración en atmósfera interior (ppb)	Concentración en interior de vitrinas (ppb)
Ozono	O_3	50-200	18	-
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	10-30	5	-
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	0,1-0,5	0,3	-
Sulfuro de carbonilo	COS	0,5-0,6	0,6	-
Dióxido de azufre	SO_2	5-24	30	-
Cloruro de hidrógeno	HCl	0,5-2	0,4	-
Dióxido de carbono	CO_2	$3-6 \times 10^5$	6×10^5	-
Dióxido de nitrógeno	NO_2	10-45	4	-
Ácido nítrico	HNO_3	1-10	3	-
Ácido fórmico	$HCOOH$	4-20	20	0,3-60
Ácido acético	CH_3COOH	0,2-1	20	2-750
Formaldehído	$HCHO$	4-15	10	1-380
Acetaldehído	CH_3CHO	1-8		1-85

¹⁷ Comunicación personal por parte de los conservadores encargados del sistema ambiental de ambos museos.

Según la definición dada en el RD 117/2003 sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades, los COV son “todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalentes en las condiciones particulares. Éstos se diferencian en muy volátiles (COVV), volátiles (COV) y semivolátiles (COVS) [107]. Esta no es la única definición ya que hay diversas organizaciones y publicaciones que apuntan hacia varios elementos para definirlos y diferenciarlos. Esencialmente son los siguientes [108-110]:

- » Desde el punto de ebullición¹⁸: tal y como se presentan en la tabla 3, incluyendo el material orgánico particulado (POM).
- » Todo compuesto orgánico volátil que muestreado con Tenax TA se pueda separar en la columna cromatográfica entre e incluyendo al hexano (C₆) y hexadecano (C₁₆) como sustancias de referencia [107, 111].
- » Todo compuesto orgánico con una presión de vapor por encima de 10 Pa a 20°C (*Committee on the Effect of Climate Change on Indoor Air Quality and Public Health*, 2011 o el RD 117/2003).

Tabla 3: Diferenciación de los COV en cuanto al punto de ebullición y norma correspondiente.

Denominación	Punto de ebullición	
	Definición OMS	Definición UNE-EN ISO
COVV	≥60°C	0°C a 50-100°C
COV	60-290°C	50-100°C a 240-260°C
COVS	290-400°C	240-260°C a 380-400°C
POM		>380°C

La segunda definición de la norma UNE-EN ISO 16000-6, que no llega a definir los COVV, dejaría abierta por tanto su definición como todos aquellos compuestos orgánicos que quedarían por debajo del n-hexano (C₆) en los análisis de cromatografía. Atendiendo a esta norma no podríamos clasificar como COV ninguna sustancia que tuviera un punto de ebullición por debajo del n-hexano (<69°C) o que tuviera menos de 6 átomos de carbono (<C₆). Sin embargo la falta de una definición precisa de COVV y el hecho de que la definición de COV responda a una única metodología estandarizada de análisis (GC-MS), deja fuera otros compuestos que se tienen que tener en cuenta para la calidad de aire de interior como los compuestos carbonilo volátiles, es decir, el formaldehído (C₁ y punto de ebullición -19°C), ácido acético (C₂ y punto de ebullición de 117,9°C), ácido fórmico (C₁ y punto de ebullición de 101°C) o el acetaldehído (C₂ y punto de ebullición 20°C). De hecho, diversos estudios apuntan a su inclusión y a la definición específica de COVV para tenerlos en cuenta, principalmente, en los límites adoptados tanto en las leyes como en las organizaciones internacionales [112-116].

Si atendemos a nuestra legislación (RD 117/2003) y haciendo alusión exclusiva a la presión de vapor, estos compuestos carbonilo entrarían dentro de tal definición. Es decir, si para ser COV hace falta que a 20°C tenga una presión de vapor mayor de 10 Pa, tanto el formaldehído (200 Pa), como el ácido acético (1,5 kPa), fórmico (4,6 kPa) o el acetaldehído (101 kPa) lo cumplen¹⁹.

Por todo esto, para este trabajo de investigación se han considerado como COV el ácido acético, el ácido fórmico y el formaldehído, especialmente teniendo en cuenta su peligro como agentes de deterioro del patrimonio cultural, y son los que se han estudiado.

Debido al avance y al uso de nuevos materiales en el ámbito de la construcción en general y en el de los museos en particular, han aparecido nuevas problemáticas derivadas de las

¹⁸ Los puntos de ebullición de algunos compuestos son difíciles o imposibles de determinar porque a presión atmosférica se descomponen antes de su ebullición. Por ello, también se usa la presión de vapor para su clasificación, siendo >15 kPa para los COVV, >10⁻² para los COV y 10⁻²-10⁻⁸ para los COVS (tal y como expone la norma UNE-EN ISO 16000-5).

¹⁹ Extraída esta información de. Open Chemistry Database (NIH, NCBI): <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.

emisiones de contaminantes. De hecho, el *sick building syndrome* o síndrome del edificio enfermo es una patología ya definida y aceptada como consecuencia de estas emisiones que pueden provocar efectos nocivos en los seres vivos [96]. Por otra parte, aunque se han dado caso de ciertas situaciones semejantes en edificios de museos recientemente remodelados (p.ej. mareos en el área de reserva del MAN tras la reciente rehabilitación), el principal perjuicio que estos contaminantes producen en museos no está relacionado con su efecto sobre las personas, sino por la capacidad de estos contaminantes de provocar deterioro en el patrimonio. El principal problema reside en especificar los límites o dosis.

Las fuentes de emisión de estos contaminantes son muy variadas. La principal es la madera, siendo la madera dura –término para designar la proveniente de las especies frondosas–, la que más se pensaba que emitía ácido acético²⁰. Por el contrario, tanto las maderas blandas –coníferas– como las duras –frondosas– emiten este tipo de ácidos orgánicos. Los mecanismos de reacción para la emisión del ácido fórmico²¹ como del ácido acético²² son muy diferentes pero, en ambos casos, se ven condicionados por la presencia de humedad y temperatura. Normalmente, las emisiones de ácido fórmico serán mucho menores que las de ácido acético.

Es importante mencionar que, en algunos casos, las emisiones del COV se deberán a los propios bienes culturales o a los productos que se hayan podido usar en su restauración [118].

Se pueden diferenciar dos tipos fundamentales de emisiones por parte de los materiales que compondrán el aire de interior [96, 119]:

- » Emisiones primarias, que corresponden a las que proceden de la composición del nuevo material o producto,
- » Emisiones secundarias, procedentes de las reacciones químicas que pueden tener lugar en el interior del producto o en el ambiente de interior.

De hecho, se han llegado a establecer clasificaciones con respecto a la reactividad de dichos contaminantes, tanto para la salud, como con los materiales y otras variables [120]: no reactivos químicamente, reactivos químicamente, biológicos reactivos y tóxicos.

El esquema de emisiones se presenta de una manera general en la figura 1, pudiéndose dar primeras emisiones de los materiales en el mismo establecimiento donde han sido fabricados, pudiendo dar lugar a emisiones secundarias si se suceden reacciones químicas con emisiones procedentes de otros materiales presentes o, incluso, del mismo material. Esto puede acelerarse si además hay una presencia de HR alta y otros factores desencadenantes de reacciones químicas [96]. Esto mismo se dará en el lugar donde se deposite el material como es el caso de los museos, reaccionando con el medio y pudiendo emitir contaminantes primarios y secundarios.

20 Esto se debe a que la madera de roble tiene un alto porcentaje de emisión de ácido acético.

21 La emisión de ácido fórmico, es decir, las reacciones que se producen para la liberación de este ácido, son bastante desconocidas. Se ha relacionado con la separación del ácido pirúvico durante el proceso metabólico de la madera [117] y [33]

22 La hidrólisis de la hemicelulosa es una de las causas de la producción de ácido acético.

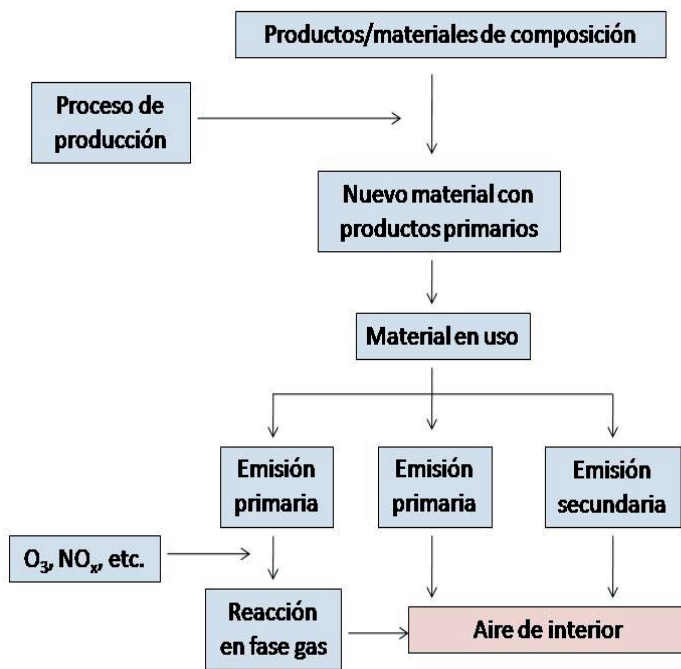


Figura 1: Esquema de las emisiones de los materiales/productos de composición de las vitrinas hasta la composición del aire de interior.

Las emisiones procedentes de la superficie de los materiales de construcción han sido estudiadas y modeladas en distintas investigaciones [121-123]. Se pueden identificar dos procesos físicos fundamentalmente (figura 2):

- » Uno hacia el exterior, es decir, desde la superficie del material al ambiente externo en fase gaseosa, que sería la difusión externa.
- » Otro a través del material, que comprendería la difusión interna.

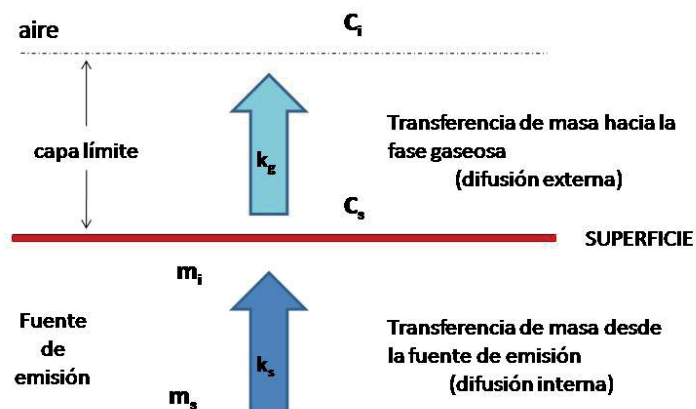


Figura 2: Diagrama de los procesos de cinética que tienen lugar para la emisión de COV a través de los materiales [116, 124].

El primer proceso (a) está basado en la difusión molecular según describe la siguiente ecuación:

$$SER = \frac{D}{\delta} \cdot (C_s - C_i) = k_g \cdot (C_s - C_i) \quad [\text{Ec. 2}]$$

Siendo SER la velocidad de emisión específica, D el coeficiente de difusión, δ el grosor de la capa límite, C_s es la concentración del COV en la superficie de emisión, C_i es la concentración del COV en el aire, y k_g es el coeficiente de transferencia de masa a la fase gaseosa.

El segundo proceso está gobernado por la difusión desde el interior de la fuente de emisión a la superficie, tal y como describe la siguiente ecuación:

$$SER = k_s \cdot (m_s - m_i) \quad [\text{Ec. 3}]$$

Donde m_s es la masa del COV en la fuente de emisión, m_i la masa del COV en la superficie y k_s el coeficiente de transferencia de masa desde la fuente de emisión.

Se pueden considerar tres escenarios en donde predominarán ciertos procesos con respecto a otros:

- » Si $k_g \gg k_s$, la emisión estará controlada por el proceso de difusión externo y el grosor de la capa límite δ dependerá directamente de la velocidad del aire sobre la superficie del material. Un ejemplo práctico de este fenómeno se daría en los procesos de curado/secado de lacas y pinturas aplicadas sobre distintos materiales. En estos casos el flujo de aire se tendrá que tener en cuenta puesto que condicionará todo el proceso.
- » Para $k_g \ll k_s$ la emisión está controlada por el proceso de difusión interno y la influencia del flujo de aire en estas condiciones será despreciable. Este proceso predominará en los materiales de construcción sólidos (p.ej. maderas, DM) y en productos como pinturas que ya se han secado o curado.
- » Si la situación que se da es la de $k_g \approx k_s$ o si la relación entre k_s y k_g cambia a lo largo del tiempo, es más difícil de controlar. Este suele ser el caso del curado de algunos adhesivos bicomponente como los epoxi, en el que se da un primer estadio en el que tiene lugar la evaporación del producto y va decayendo la emisión debido a la reacción química que tiene lugar, reduciéndose el contenido del monómero. En el segundo proceso predominaría la difusión interna.

Con respecto a las investigaciones en este ámbito, Packman en los años '60 [125] desarrolla uno de los primeros estudios para clasificar las maderas en función de su acidez (encontrando que las más ácidas son el roble y el abeto Douglas) y la evolución del ácido que es emitido por la madera. Es más, afirma rotundamente la relación entre las emisiones de ácido de la madera con la degradación de los metales, haciendo alusión a las restricciones en su uso a la hora de almacenarlos en dicho material. Demostró también que la emisión de ácido acético²³ es debido a la hidrólisis de los grupos acetilo de la hemicelulosa en las paredes de las células de la madera (estableciendo la relación de que la cantidad de ácido emitido por esas maderas recién taladas durante su experimento eran igual a la pérdida de contenido acetilo de la madera). Como limitación de este estudio, se puede señalar que debido a su sistema de detección de los ácidos²⁴, sólo pudo constatar la presencia de ácido acético, dejando de lado el fórmico.

Arni, Cochrane y Gray [126] analizaron una gran variedad de maderas²⁵, intentando distinguir también, en cuanto a sus emisiones ácidas, partes como la albura y el duramen, y su porcentaje de emisión en cuanto a la altura del árbol. Llegaron a la conclusión de que el roble y el castaño son los que más emiten²⁶, influyendo en la cantidad de emisión la temperatura a la que se encuentran, y no existiendo mucha diferencia de emisiones entre la albura y el

23 En condiciones de incubación a HR altas en el caso de su experimento.

24 Aisló mediante destilación por arrastre con vapor los ácidos presentes en el agua de la madera tras haberlos mantenido en incubación a 48°C durante 2 años. La cromatografía de las sales de amonio recogidas en el filtro, tras aplicar el reactivo azul bromofenol-ácido cítrico en spray, apareciendo una mancha que correspondería al ácido acético o fórmico. Tras aplicarle nitrato de plata amoniacal (reactivo Tollens) no apareció ninguna mancha, concluyendo entonces que sólo había ácido acético y no fórmico.

25 *Castanea sativa* (castaño), *Quercus robur* (roble), *Ulmus glabra* (olmo de montaña), *Pseudotsuga taxifolia* (abeto Douglas, pino de Oregón), *Picea abies* (abeto rojo, picea de Noruega), *Fagus sylvatica* (haya), *Cupressocyparys Leylandii* (ciprés de Leyland), *Ulmus procera* (olmo común, negrillo), *Pinus ponderosa* (pino ponderosa).

26 Análisis realizados mediante cromatografía gas-líquido (GLC) para el ácido acético y espectrofotometría para el fórmico. Para especificaciones sobre el tipo de soluciones usadas para poder detectar dichos ácidos, así como el tipo de equipo, soxhlet y columnas usadas, consultar [126].

duramen²⁷. Las maderas recién taladas presentaban un porcentaje mayor de ácidos volátiles, incrementándose dicha cantidad en momentos posteriores, pero tiende a decaer con el tiempo (aunque el período de análisis es corto y no queda bien constatado en su estudio). Otras maderas como la píceas de Noruega sufren un periodo latente de emisión que luego se incrementa considerablemente, debido a que ese ácido acético es capaz de catalizar la emisión de más ácido, acelerando la reacción. También existe una diferencia en cuanto a las estaciones, liberándose más ácido en primavera para los especímenes recién cortados. Obtuvieron otra fuente de emisión de dichos ácidos orgánicos: la hidrólisis del acetato de metilo presente en algunos especímenes recién talados y se plantearon la posibilidad de que ese origen se debiese a la hidrólisis causada por algún espécimen microbiológico, dando resultados negativos²⁸. Con respecto a la formación y emisión del ácido fórmico, quedan muchas incógnitas, planteándose la posibilidad de que sean los grupos esterres de formiato de la madera los que lo emitan o que se emita debido a la división del ácido pirúvico durante los procesos metabólicos de la madera. Otras sustancias volátiles emitidas por la madera son el metanol y etanol (propios de los procesos metabólicos de las mismas) y el acetato de metilo, formado por la esterificación del ácido acético.

Hasta ese momento se sabía que muchos de los materiales que se usaban para el embalaje y protección de objetos metálicos eran una de las principales fuentes de emisión de contaminantes, que podían causar una degradación en los objetos. El tratamiento de preservación de la madera, además, podía influir en que la emisión fuese mayor, así que los estudios posteriores fueron dirigidos hacia la comprobación de qué otros materiales usados en el tratamiento de dichas maderas (y otros materiales que pueden acompañarlas), eran desencadenantes de los procesos de corrosión de los metales.

Schikorr [127], a principios de los años '60, realiza ensayos de inhibición mediante papeles VPI (*Vapour Phase Inhibitor*) impregnado en nitrito de dicitohexilamonio y el barnizado de la madera con laca conteniendo creta para evitar las emanaciones de contaminantes, obteniendo resultados favorables.

Donovan y Moynehan [128] llevaron a cabo un experimento con pinturas y aceites secantes, de los que ya se conocía que durante el proceso de secado emiten vapores ácidos, pero no se sabía si después del secado, mediante estufa o al aire, se eliminaba tal riesgo. Algunos estudios [129] se habían centrado simplemente en la identificación del tipo de contaminantes emitidos: ácido fórmico, otros ácidos carboxílicos y aldehídos. En este caso, se expusieron probetas de zinc, acero y cadmio a los efectos de los vapores de diferentes pinturas de secado al aire (a bajas concentraciones), incluyendo aquellas que en su composición tienen esterres epoxi de aceite modificados (puesto que supuestamente son menos dañinos que las pinturas alquídicas o los aceites secantes), nitrocelulosa, poliuretano, clorocauchos, etc., dando unos resultados positivos frente a la corrosión en la mayoría de los casos. Además, identificaron los ácidos emitidos por las pinturas (ácidos carboxílicos, principalmente fórmico, y aldehídos) y establecieron los momentos en los que más emiten dichas pinturas los ácidos²⁹, así como la máxima velocidad de corrosión para el zinc (12 µm por semana). Las conclusiones más destacables fueron que las pinturas de base oleosa siguen emitiendo ácidos aun habiendo pasado 15 meses (incluso en medios con baja HR) y su secado en horno no evita tal daño.

Cawthorne, et al. [130], estudiaron los efectos de las resinas poliéster sobre el zinc, ya que poseen efectos corrosivos por el tipo de curado de la resina y los productos usados como catalizadores (peróxidos), que se emiten en forma de productos de descomposición, y que actúan sobre otros componentes de la resina misma (ácido fórmico en el caso del estireno).

27 Aunque el porcentaje de grupos acetilo en el duramen decrecen con el paso de los años, no hay una relación directa con la emisión de ácido acético en especies como el roble o el olmo de montaña.

28 Ciertos tipos de bacterias producen ácido fórmico y acético y pueden provocar una degradación de la hemicelulosa. Para ello, prepararon muestras esterilizadas mediante óxido prolipopileno a 21°C, dando como resultado una primera inhibición en la emisión de ácido pero no la elimina, viéndose reducida en algunas especies como el castaño dulce en un 30%.

29 Aplicaron cada pintura en un panel de vidrio y dejaron secar durante 24 horas. Luego, el panel y la probeta metálica pesada se introdujeron en un recipiente con 0,25 ml de agua y se mantuvo constante a 30°C durante tres semanas. Después, la probeta se extrajo, se limpió de productos de corrosión y se volvió a pesar.

Demostraron que las resinas menos corrosivas eran las que contenían etileno o propilenglicol, mientras que las de dietilenglicol eran más nocivas. En algunos casos, la adición de bicarbonato de sodio actuaba como inhibidor de las emisiones de ácidos.

Donovan y Stringer [7], dan las primeras recomendaciones para evitar que se desarrolle la corrosión en metales expuestos a estos medios. Éstas son: mantener la humedad relativa por debajo del 70%, mantener las fuentes de emisión de ácido acético alejadas y no en lugares cerrados, y mantener los metales en lugares donde haya también materiales orgánicos (aunque no justifican el motivo).

Tomando ya consciencia de la relevancia del problema de la emisión de ácidos orgánicos con respecto la conservación de bienes culturales metálicos, Blackshaw y Daniels [131] publican una serie de medidas –la importancia de la comprobación mediante test acelerados de envejecimiento y el test de Oddy [132]–, materiales inhibidores –gel de sílice³⁰, películas inertes que aíslan las maderas–, una lista de las maderas más agresivas –siendo el roble el que más emite y la caoba el que menos–, así como algunos polímeros que recomiendan. También hacen una especial mención a las intervenciones de los restauradores, porque al dar éstos una capa de protección a los metales no evitan que los ácidos orgánicos y el sulfuro de hidrógeno actúen en su superficie. Recomendando el uso de espumas de polietileno, en lugar de las de poliuretano, que son dañinas.

A partir de este momento, en las publicaciones, se empezarán a marcar las directrices de qué tipo de materiales usar en los museos, así como una serie de normas para salvaguardar las colecciones metálicas. Un ejemplo de esto, es el artículo publicado por Padfield, Erhardt y Hopwood [133], en donde hacen un estudio y revisión bibliográfica, para múltiples recomendaciones en cuanto a las vitrinas³¹ y eliminar las fugas –dando a entender que cuanto más aisladas estén del exterior, menos contaminantes entrarán del exterior y mejor actuarán los posibles captadores para absorberlos–; así como un aislamiento de las maderas con hojas metálicas, recubrimientos o pinturas cargadas con metales que sirvan de barrera. También recomiendan un exhaustivo control de la HR –siendo la mejor forma de controlar el posible desarrollo de la corrosión de los metales– y el uso de papeles cargados con carbonato o carbón, ya que absorben los ácidos aunque plantean problemas de desorción posteriores que se tienen que controlar.

Este artículo quedará superado por el publicado por Grzywacz y Tennent [57] posteriormente, en donde hacen un estudio exhaustivo de los contaminantes en vitrinas –describiéndolas y diferenciándolas según sus materiales de fabricación y cronología–. Las conclusiones a las que llegaron fueron las siguientes:

- » La práctica de hacer un pequeño agujero en las vitrinas para permitir una circulación del aire, reduce positivamente los niveles de contaminantes –aunque en el caso de los aldehídos no se observa mucho descenso en su concentración–. Contradiciendo así el estudio de Padfield, et al. [133].
- » Las hojas de aluminio colocadas como barreras en las vitrinas de madera minimizan las concentraciones de ácidos orgánicos pero, en el caso del ácido acético, no llegan a minimizarse lo suficiente para evitar la degradación de los materiales.
- » El uso de recubrimientos aplicados a la madera para sellarla también disminuye las emanaciones de ácidos pero sigue siendo insuficiente (contradiciendo de nuevo lo expuesto por Padfield et al. [133])
- » Recomendando el uso de carbón activado porque minimiza las concentraciones de ambos ácidos.

30 Demuestran que, usando GLC para analizar el ácido acético, el gel de sílice absorbe más de un 4% p/p (en [131]).

31 Recomendando el uso de tests como el de Oddy [132], el planteado por Weyde [134], Blackshaw y Daniels [135], Hopwood [136], Collings y Young [137], la mayoría aplicados a la posibilidad de que los materiales de la vitrina puedan empañar o sulfurar la plata.

Estudios posteriores de Stulik y Grzywacz [102, 138] basados en la detección de compuestos orgánicos y aldehídos mediante captadores pasivos demuestran que el porcentaje de concentración de ácidos iba de mayor a menor en galerías, áreas de almacén y vitrinas o empaques, dependiendo directamente de la circulación del aire en dichos espacios. Es importante destacar que el porcentaje de HR en los museos suele ser cercano a un 50%, por lo que también demostraron que dentro de dichos parámetros y con presencia de ácidos orgánicos, los metales eran susceptibles de corroerse. Llegando a este punto en el que es casi imposible eliminar todo pequeño porcentaje de ácidos orgánicos en los museos, la mejor manera de evitar que actúen en los materiales es mediante métodos de mitigación, en este caso una herramienta que hace circular el aire pasándolo por unos cartuchos de adsorción, reduciéndose notablemente las concentraciones, en este caso, de formaldehídos dentro de las vitrinas.

Miles [139] desarrolla un método acoplado a una columna para realizar cromatografías de gases de una serie de pinturas y de resinas/pegamentos que se usan para sellar vitrinas –recomendando las más inertes–. Además, expone el caso en el que a una HR del 50% en un medio de roble, el plomo es capaz de empañarse con un color azulado –por lo que no sólo a HR de más del 80% puede desarrollarse la corrosión por ácidos orgánicos– y advierte de que muchas de las pinturas aplicadas en vitrinas siguen emitiendo ácidos después de 4 meses de haberse secado.

Uno de los principales problemas que nos encontramos en los museos europeos es que el tipo de madera que se usa en muchos casos es diferente de la de Estados Unidos (de donde proceden la mayor parte de publicaciones sobre el tema hasta mediados de los '80). Se empiezan entonces a publicar estudios procedentes de museos europeos en donde se plantean si usar pino o abedul. Uno de los primeros ejemplos es el de Werner [140], quien realiza un estudio para los museos suecos concluyendo que el pino emite muchos menos ácidos que el abedul –que, según explica, en aquel momento se había puesto de moda y era muy usado en los museos–. Años más tarde, otro estudio [141] sobre emisiones de maderas de coníferas y frondosas –incluido el pino–, revela una alta concentración de ácido acético en especies como el cerezo, fresno, roble, etc., pero su principal aportación es la constatación de las altas concentraciones de terpenos emitidas, sobre todo por el pino (α -pineno, β -pineno y 3-careno). Los terpenos pertenecen a la denominada clase de hidrocarburos biogénicos, es decir, que provienen de aceites esenciales o que son emitidos por plantas o materiales como la madera. Además, muchos productos de limpieza calificados como “verdes” o “eco” suelen tener este tipo de componentes. Su interacción o efecto sinérgico con otros contaminantes como el O_3 pueden provocar, en el caso del Limoneno, la formación de ácido fórmico y acético a partir de su producto: el 4-acetil-1-metilciclohexeno [96]. Pudiendo influir, por tanto, en el proceso de corrosión de los metales.

Brimblecombe [142] identifica una nueva fuente de emisión de dichos contaminantes: los disolventes, productos de limpieza y fumigantes usados en la conservación-restauración de piezas. También hace una revisión bibliográfica de todos los contaminantes, sus efectos y el límite de concentración recomendado –que aún hoy se sigue usando en muchos casos– y, muy importante, aboga por un control sistemático del ambiente de los museos y de las vitrinas, destacando –por primera vez en la literatura– la posibilidad de usar captadores pasivos para tal fin.

En el momento de mayor auge científico del relativamente recién creado *Getty Conservation Institute* (GCI), Metro, Bruce y Grzywacz [143] presentan y diseñan un modelo de vitrina con bajas emisiones de ácidos –compuesta por madera y vitrina acrílica–. En su estudio publican todos los materiales y sus referencias para la construcción de ésta. Además, recomiendan el uso del carbón activado para absorber los contaminantes del interior de las vitrinas, ya que se ha demostrado que, además de ser muy efectivos con los contaminantes, también lo es con los ácidos orgánicos³².

Con Tétéreault [145], del *Canadian Conservation Institute* (CCI), se introduce un nuevo elemento en el vocabulario museístico: las exposiciones temporales. El continuo cambio en las salas

32 En el estudio de Grosjean y Sucha [144] demuestran la efectividad del carbón activado frente al Purafil (4% de permanganato de potasio sobre alúmina activada neutra), el gel de sílice y tamices o filtros moleculares.

dedicadas para tal fin en cuanto su distribución, diseño y color, hace que sean uno de los caldos de cultivo más importantes en el ámbito de la conservación. Factores como el tipo de secado de las pinturas aplicadas en los muros y vitrinas de la exposición, el tipo de materiales que usar –maderas, plásticos, espumas, pegamentos, metales, cementos, etc.–, y la manera de elegirlos, quedan descritos de manera muy detallada, basándose en su experiencia y estudios.

Un nuevo estudio³³ sobre adhesivos se desarrolla en el CCI por parte de J.L. Down et al. [146], para comprobar las emisiones y efectos nocivos de adhesivos de acetato de polivinilo (PVA) y acrílicos, así como su flexibilidad/resistencia, amarilleo y envejecimiento. Estos adhesivos se llevaban usando mucho tiempo por parte de los conservadores-restauradores y aún no existía una amplia investigación de sus posibles efectos adversos, es decir, sus ventajas y desventajas en su uso. Se comprobó que los PVA tenían un gran porcentaje de emisión de ácido acético libre debido a la hidrólisis del grupo lateral acetato al envejecerse, y que los que son sólidos tienen una mayor concentración que los de emulsión. En cuanto a las emisiones de ácido fórmico, sólo un tipo PVA los emitió y, en el caso de aldehídos, lo mismo. Una de las conclusiones más interesantes fue que el Paraloid B72 –muy usado en el ámbito de la restauración– no era de los más estables, resultando ser otros tipos de Paraloid más idóneos pero que, aún hoy, siguen sin usarse.

Una investigación posterior llevada también por Tétrault y Stamatoupolou [147] del CCI, se centró en la determinación de la emisión de ácido acético causada por los adhesivos y materiales de unión y películas usadas en las vitrinas y embalajes de madera de roble. Se observó que tanto la composición de las películas³⁴, como la composición y porcentaje de emisión de la madera, así como el tipo de mecanismo físico-químico de formación del film (los de polimerización oxidativa y coalescencia son los que más emiten), influían en la mayor o menor emisión de ácido acético. En todos los casos, se recomienda un secado de, al menos, unas cuatro semanas para reducir dichas concentraciones de COV.

Dirigiendo estos estudios hacia el ámbito museístico, Tétrault [90] de nuevo, unos años más tarde, desarrolla un artículo en el que sintetiza cuáles son los materiales recomendables para su uso en museos, así como los más nocivos, y las distintas maneras y soluciones que se pueden aplicar en el caso de que no se pueda evitar la presencia de estos materiales poco recomendables en el museo.

Un nuevo material usado constantemente ahora en museos, se cuestiona a finales de los '90 en el departamento de investigación en Conservación del *British Museum*: el tablero de DM³⁵. Thickett [148] desarrolla esta investigación puesto midiendo los niveles de emisión de ácido acético, fórmico y formaldehídos, llegando estos últimos a unas concentraciones de más de 0,75 ppm [149]. Se pudieron reducir las emisiones de formaldehídos pero no las de ácidos orgánicos [150].

Rhyl-Svendsen [151] hizo una revisión de toda la bibliografía publicada al respecto, haciendo especial hincapié en que todos los muestreos que se efectúan en los museos, así como las últimas tecnologías desarrolladas para el control de contaminantes atmosféricos³⁶, se orientan principalmente a las emisiones de NO, O₃, SO₂. Éstos son importantes pero, sin duda, son los más fáciles de detectar y a los que estamos más habituados, dejando siempre de lado otros que son igual de agresivos como el ácido acético o el fórmico, y cuya presencia en museos ha sido más que comprobada en diversos estudios (tabla 4).

33 Se aplicaron los adhesivos sobre un papel con teflón y se dejaron secar durante un mes a oscuras, procediendo después a su triturado y exposición a la luz para el análisis mediante cromatografía-espectrometría de masas durante tres meses, un año y dos años.

34 Que en muchos casos tienen en composición ácido acético para bajar el pH del film para que se puedan disolver otros componentes del mismo, o simplemente de produce la hidrólisis de estos grupos por la degradación.

35 Tablero de densidad media, elaborado mediante fibras de madera (a las que se les ha eliminado la lignina) y aglutinadas mediante resinas sintéticas. Suelen ser de madera de pino.

36 Proyecto IMPACT: "Innovative Modelling of Museum Pollution and Conservation Threshold" (EVK4-CT-2000-00031).

Tabla 4: Resumen de todas las investigaciones llevadas a cabo sobre la presencia de ácido acético y fórmico en museos [151].

<i>Building</i>	<i>Type</i>	<i>Acetic acid [ppb]</i>	<i>Formic acid [ppb]</i>	<i>Reference</i>
Royal Museum of Scotland	Galleries	98–167 ^a	38–52 ^a	39
Royal Museum of Scotland	Storage room	99–246 ^a	43–115 ^a	39
Royal Museum of Scotland	Display and storage cases	82–808 ^a	62–520 ^a	39
Lower Saxony State Museum, Germany	Art gallery	24 ^a	<5 ^a	55
Lower Saxony State Museum, Germany	Storage rooms	<2 ^a	28–53 ^a	55
Lower Saxony State Museum, Germany	Storage cases	49–196 ^a	38 ^a	55
Musical Instrument Museum, Belgium	Galleries and storage	33–41 ^a	11–27 ^a	61
Plantin-Moretus Museum, Belgium	Galleries and storage	43 ^a	13 ^a	61
2 Belgium museums (ibid.)	Display cases	49–1310 ^a	8–233 ^a	61
17 museums, USA	Galleries, storage and display cases	<0.5–1600 ^b	<0.3–260 ^b	46
7 museums, Europe	Enclosures, e.g., display cases ^c	20–753	<0.3–61	77
7 museums, Europe	Galleries and storage ^c	15–39	<0.3–15	77

^a converted from μgm^{-3} in original paper^b Only enclosures such as display cases showed concentrations above 100 ppb^c At locations with artefact damage

En el 2005 se publican un par de artículos [58] teniendo como marco de investigación museos japoneses y exponiendo los problemas que han tenido con el uso de varias tipologías de maderas³⁷, muy recomendadas para su uso en vitrinas en exposiciones, pero altamente dañinas por su porcentaje de emisión de ácidos orgánicos y hinokitiol (4-Isopropiltropolona)³⁸ (en el caso del cedro rojo y píceas). Para ello, hicieron ensayos de laboratorio exponiendo probetas de Fe y Cu, y también diversos tipos de pigmentos, a concentraciones conocidas de ácido acético y hinokitiol y una HR fija. Con respecto a los productos de corrosión causados por el hinokitiol (que nos parece más interesante por ser este el primer estudio al respecto), fueron analizados por XRD y XPS, observándose que el hinokitiol es adsorbido en el cobre y forma complejos con él, necesitando un estudio más profundo.

Con respecto a los biocidas y a su relación con la corrosión de objetos metálicos en museos, se publica en estos años un artículo[56] sobre su uso en una colección de un museo de Ciencias Naturales, Etnología, Prehistoria y Galería de Arte. Su utilización, sobre todo en las salas destinadas a la colección de Ciencias Naturales, provocó su deposición en la superficie de los objetos y animales, pudiendo conllevar graves problemas de conservación. Además, los niveles de concentración de ácido acético y fórmico en algunas salas era bastante considerable; el primero por directa emisión de vitrinas y cajas de madera de pino y, el fórmico, por su uso para el curtido de las pieles. Esta alta concentración de ácido produjo el deterioro de piezas de cuero que, en este caso, se encontraban cerca.

Finalmente, Schieweck y Salthammer [5], hicieron recientemente un estudio de los nuevos materiales que se suelen usar en museos y vitrinas, haciendo ensayos de laboratorio y midiendo los niveles y porcentajes de emisiones de COV. Una de las cosas más interesantes del estudio fue la vinculación de las emanaciones de COV con los productos y materiales específicos, tal y como se expone en la tabla 5. En líneas generales, sus conclusiones fueron que, las maderas de DM, aglomerado y contrachapado, a pesar de que en sus especificaciones técnicas se insiste en su bajo porcentaje de emisiones de contaminantes, siguen emitiendo. Normalmente, dichas especificaciones se refieren a que tienen un porcentaje bajo de emisión con respecto a lo que sería el valor límite umbral (TLV, *threshold limit value*) de seguridad para la salud de los humanos. Además, el tipo de curado de las siliconas y pegamentos usados en las vitrinas, influyen mucho en las emisiones, sobre todo en el caso del UV puesto que provoca reacciones químicas que terminan emitiendo productos secundarios nocivos.

37 Cedro rojo (*Thuja plicata*), píceas (*Spruce spp.*), kiri (*Paulownia tomentosa*) y sugi (*Cryptomeria japonica*).

38 Compuesto químico presente en las cupresáceas cuya fórmula molecular es $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Tabla 5: Relación de materiales procedentes de vitrinas con sus emisiones correspondientes de COV, tipo de emisión y características [5].

Material	Composición principal	Emisión primaria (P) Secundaria (S)	Comentarios
Lacas/ recubrimientos/ barnices	Diacetona	P	Disolvente
	Acetona	S	Reacción aldólica
	n-Butilacetato	P	Disolvente
	Acetato de 2-etihexilo	P	Disolvente
	Adipato de dimetilo/glutarato de dimetilo/succinato de dimetilo	P	Agentes filmicos, sustitutos de sustancias cloradas
	Tolueno	P	Disolvente
	Etilbenceno	P	Disolvente
	Isómeros del xileno	P	Disolventes
	C3-C4 bencenos	P	Dilsoventes
	Acetato de 1-metoxi-2-propilo	P	Disolvente, humectante, anti-espumante
	Acetato de etoxipropilo	P	Disolvente
	Etil-3-etoxipropionato (EEP)	P	Disolvente
	Acetato de butilglicol	P	Disolvente
	Iso-alcanos, alcohol, aldehídos	P	Disolventes
Tintas de impresión	Isobornil acrilato (IBOA)	P	Monómero acrílicos
	1-hidroxi ciclohexil fenil cetona (HCPK)	P	Fotoiniciador
	2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1 (HMPP)	P	Fotoiniciador
	Benzofenona	P	Fotoiniciador
	Acrilato de 2-fenoxietil (POEA)	P	Monómero acrílico
	1,6-Hexandiol diacrilato (HDDA)	P	Monómero acrílico
	Ciclohexanona, benzaldehído	S	Fragmentos de HCPK a partir de la reacción Norrish-I
	2-Fenoxietanol	S	Productos de descomposición a partir de la hidrólisis de POEA
	2,4,6-Trimetilbenzaldehído	P	Productos de fragmentación

Adhesivos/ sellantes	Alcohol, iso-alcanos	P	Disolventes
	3-Ciclohexeno-1-carboxaldehído	S	Producto Diels-Alder
	Metilciclohexano-carboxaldehído	S	Diels-Alder
	n-Butilacetato	P	Disolvente
	4-Vinilciclohexeno	S	Diels-Alder
	Tolueno	P	Disolvente
	Isómeros del Xileno	P	Disolvente
	C-3/C-4-bencenos	P	Disolvente
	Acetona oxima	S	Agente de enlace
	Metil-etil cetona oxima (MEKO)	S	Agente de enlace
	2-Propanona oxima	S	Agente de enlace
	4-Metil-2-pentanona oxima	S	Agente de enlace
	Siloxanos cíclicos	P	Matriz polimérica
	o-Fenetidina	P	Disolvente
	2-5-Dimetil-1,4-dioxano	P	-
	2,6-Di-tert-butil-4-metilfenol	P	Disolvente
Adhesivos de curado UV	Metil metacrilato (MMA)	P	Monómero acrílico
	2-hidroxietil metacrilato (HEMA)	P	Monómero acrílico
	Isobornil acrilato (IBOA)	P	Monómero acrílico
	2,2-Dimetoxi-2-fenil-acetofonona (DMPA)	P	Fotoiniciador
	1-hidroxi ciclohexil fenil cetona (HCPK)	P	Fotoiniciador
	2-Hidroxi-2-metil-2-fenil-propano-1 (HMPP)	P	Fotoiniciador
	Ciclohexanona, benzaldehído	S	Fragmentos de HCPK a partir de la reacción Norrish-I
	Compuestos con nitrógeno	-	No identificados
Materiales de madera	α -, β -Pino	P	Terpeno bicíclico
	3-Careno, limoneno	P	Terpeno bicíclico
	Aldehídos	S	Productos de degradación
	Ácido acético, ácido hexanoico	S	Productos de degradación
Otros materiales de construcción	Iso-alcanos, alcanos cíclicos, iso-alcanos	P	-
	Fenol	P	-
	2-Etil-1-hexanol	S	Producto de degradación del DEHP
Textiles	Dibutil éster del ácido maleico	P	Precursor de un adhesivo
	Iso-alcanos	P	-
	Tolueno	P	Disolvente

- desconocido

Con respecto a las investigaciones realizadas in situ, es decir, en museos, se ha profundizado tanto en el estudio de la calidad de ambientes de interior [56, 60], como en la detección y análisis de la degradación causada en objetos patrimoniales consecuencia de la presencia de estos contaminantes, incluso recreando condiciones semejantes a las que encontraríamos en museos en laboratorio, realizando ensayos controlados [47-53, 152].

En líneas generales, las investigaciones de las emisiones volátiles se han desarrollado en el ámbito noreuropeo y americano, lo que nos ha permitido conocer los materiales típicos y tipos de maderas usadas en estos museos. Sin embargo, hay un gran vacío en cuanto a los museos e instituciones del resto de Europa, especialmente de España. Tanto los materiales usados en vitrinas y exposiciones, como las técnicas de restauración y métodos de inhibición o mitigación, son relativamente diferentes en cada país, respondiendo normalmente a una tradición en su uso más que a una comprobación científica de su validez y eficacia. Un ejemplo es el uso preferente de madera de coníferas (fundamentalmente pino y ciprés) en el sur de Europa, frente al roble utilizado en centro y norte Europa. Resulta por esto necesario investigar los materiales y las concentraciones de ácidos orgánicos emitidas por éstos en los museos de cada país, intentando crear paralelismos y definiendo los materiales como de alta o de baja emisión de contaminantes, para poder saber qué tipos de vitrinas usar y establecer unos parámetros máximos de concentración de dichos contaminantes.

5. Estudios de la degradación del patrimonio metálico como consecuencia de la presencia de contaminantes en interior.

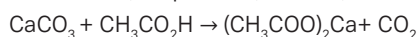
Mecanismos de corrosión del Pb, Cu y Ag

Las primeras evidencias que se encuentran en la literatura científica sobre la degradación de objetos en museos debido a la presencia de contaminantes atmosféricos datan del siglo XIX. El profesor Byne [30] describió la “enfermedad” que lleva su nombre –*enfermedad de Byne*–, que consiste en la aparición de eflorescencias salinas de calcio debido a la reacción de un ácido orgánico con el carbonato de calcio del objeto en cuestión. Esta reacción da lugar a la formación de sales de calcio como el acetato de calcio³⁹. Estas eflorescencias aparecen en materiales calcáreos, tales como conchas [154, 155], marfil, huesos, huevos [31], etc., pero también se han encontrado ejemplos en cerámicas [34, 156], terracota [157], vidrio [158, 159], calizas [32] y metales (que es el caso que nos ocupa), además de afectar en la degradación de otros materiales como el papel [36].

En el caso de la corrosión en objetos metálicos, las primeras referencias a los contaminantes atmosféricos en exteriores como principal causa de su degradación, comienzan a principios del siglo XX [160]. Específicamente, que hagan referencia a la contaminación en ambientes de interior provocada por la presencia de ácidos orgánicos, los primeros estudios datan de los '50 y principios de los '60 (aunque en los '30 hay varios estudios en donde la presencia de ácidos orgánicos aceleran la aparición de productos de corrosión en metales [161, 162], así como estudios sobre la determinación de la velocidad de corrosión del plomo en ambientes que contienen ácido acético⁴⁰). En un principio, la corrosión provocada por la presencia de estos ácidos orgánicos también se relacionó con la denominada “peste del bronce” (*bronze disease*). Evans[164]expuso el caso de la colección del Fitzwilliam Museum de Cambridge, que se vio amenazada por este tipo de corrosión tras haber sido almacenada durante la guerra entre 1939-45 en cajas de madera con virutas del mismo material. Según se ha comprobado en estudios posteriores, la peste del bronce no surge debido al ácido acético emanado por la madera, sino que la presencia de cloruros en los broncees provoca la formación de cloruro de cobre básico (desarrollándose, posteriormente, el desarrollo de una pátina de carbonato básico⁴¹ o sulfato básico dependiendo de las condiciones atmosféricas). Esto acelera la corrosión hacia el interior de los metales, atacando rápidamente esos aniones del ácido acético y adentrándose éstos en las consabidas picaduras. En este estudio también se destacan los principales metales capaces de verse afectados por los ácidos emanados por la madera: acero, plomo, cadmio, zinc y magnesio.

La presencia en la atmósfera de humedad es la fuente del electrólito necesario para que se desencadene el proceso de corrosión electroquímica. En un estudio de principios de los '60, Schikorr [127]hizo uno de los primeros ensayos realiza en laboratorio para establecer la relación entre la emisión de ácido acético de diferentes tipos de madera con respecto a las condiciones en las que se encuentran. Sus conclusiones fueron que para altos porcentajes de ácido acético (0,1%) y para una humedad relativa de más del 75%, se podría dar corrosión en algunos metales (aunque no especifica los tipos y la concentración de los contaminantes). Así pues, Clarke y Longhurst[165] realizaron experimentos usando concentraciones de menos de 0,5 ppm calculando las concentraciones en la fase vapor, distintos porcentajes de HR y ampliando el espectro de metales, durante un periodo de tres semanas. Ante esas bajas concentraciones de ácido acético y un 100% de HR, el zinc es el más vulnerable (con concen-

39 La enfermedad aparece en restos de organismos compuestos principalmente por calcio, como los fósiles de conchas, esqueletos, huevos, etc. La transformación del CaCO_3 responde a la fórmula:



Las sales provocan que la superficie se quiebre y aparezcan las eflorescencias, transmitiéndose éstas de un objeto a otro por contacto [153].

40 En soluciones de 0,01 M de ácido acético a 25°C, el plomo tiene una velocidad de corrosión de 3 μm por semana [163].

41 En una atmósfera donde exista dióxido de carbono, en un objeto de cobre no se formará carbonato básico, mientras que si también hay ácido acético, sí que se formará dicha pátina de corrosión [161].

traciones de 0,05 ppm ya muestra signos de corrosión), seguido del cadmio, acero, cobre y latón. La principal conclusión obtenida es que el ácido acético puede causar corrosión en las mismas concentraciones que el dióxido de azufre y que, dependiendo de la HR, unos metales pueden empezar a degradarse y otros no. Además, el sistema de tratamiento de la madera, que requería un secado mediante horno tras un tratamiento de preservación, acrecentaba la capacidad de ésta para emitir ácidos, por lo que su procesamiento influye en la emisión de ácidos orgánicos.

Ferris y Walker [166] demostraron que el cadmio es altamente sensible a vapores de formaldehídos, ácido butírico, propiónico, acético y fórmico a 60°C.

Estudios posteriores [167] destacaron la importancia de la distancia existente entre la fuente de emisión de los contaminantes y el metal. Se hicieron ensayos con plásticos, gomas y madera⁴², en donde se obtuvieron resultados positivos cuando el objeto metálico (hierro, acero, zinc, cobre, aluminio y cadmio) se encontraba relativamente cerca de la fuente de emisión; es más, en el caso de que estén en contacto, aunque no existan emisiones contaminantes (pero sí partículas de carácter iónico), se desencadenaba igualmente el proceso de corrosión.

Donovan y Stringer [7] ayudaron a evidenciar que la capa donde se encontraban restos de los ácidos era la que estaba en contacto directo con el metal y no la exterior.

FitzHugh y Gettens [157], destacaron el hecho de que, en presencia de sales higroscópicas en los objetos, una alta HR y con contaminantes en el ambiente como el ácido acético y fórmico emitidos por la madera, se formaban sales de formiato en la superficie de materiales tales como el plomo, zinc y en esmaltes (donde aparecen por primera vez citados). Otros autores [159, 168-170] expusieron muchos ejemplos de este mismo tipo de problemática en sus colecciones de conchas, tejidos arqueológicos, balas de plomo, etc., quienes comenzaron a hacer accesibles sus informes de conservación-restauración y análisis de las piezas.

Así pues, según se van publicando nuevas investigaciones y se va avanzando en el conocimiento, se van variando las características museísticas y museológicas, intentando adaptarse, en la medida de lo posible, los museos para proteger sus colecciones. Una revisión bastante útil de estos cambios la hace Brimblecombe [142] quien expone un punto de vista bastante crítico al mundo de la conservación ya que explica que los porcentajes de emisiones y el cómo afectan esos contaminantes a las piezas de los museos se desconocen, puesto que los conservadores-restauradores no suelen publicar dichos resultados, sobre todo, si son negativos y pueden perjudicarles.

Como hemos visto, las publicaciones a inicios de los '90 cada vez se van volviendo más pragmáticas y útiles para la conservación del patrimonio cultural, estando dirigidas directamente a los profesionales de los museos, tanto para concienciarlos como para que usen sus recomendaciones en sus centros. Al hilo de esto, Brimblecombe [171], publica una interesante tabla en donde aparecen directamente relacionados los procesos de degradación de los objetos –erosión, estrés, disolución, transformación química–, con los factores ambientales, los materiales que pueden verse afectados y las consecuencias que pueden observarse a simple vista en dichos objetos. Expone claramente reacciones de cinética, termodinámica e interacciones con los fotones, para explicar científicamente muchos de los problemas que sufren dichos objetos culturales (especificando que, debido a su complejidad, todas estas leyes dependen del objeto directamente), y critica las estrictas medidas que establecen muchos museos que no están basadas en sus propias colecciones sino, simplemente, en casi una elección de los propios arquitectos o ingenieros que diseñan las salas o los museos (un problema que actualmente sigue siendo habitual).

Se expone según un estudio de Tétreault [38] que el ácido acético puede causar la corrosión del plomo con una concentración de 0,5 ppm, a 22°C y una HR del 54%, reduciendo mucho más las concentraciones planteadas en un inicio por Clarke y Longhurst [165].

42 Resinas fenólicas, plásticos amino, poliformaldehídos, cloruros de polivinilo, acetato de polivinilo, acetato de celulosa, epoxis, poliéster, hypalon, teflón, teflex, gomas con composición sulfurosa, poliestireno, materiales oleosos y alquídicos, poliamidas, maderas (roble, fresno, arce, haya, chopo, picea), contrachapados.

Un estudio posterior, esta vez de Grzywacz y Tennent [57], de los ácidos carboxílicos y aldehídos presentes en seis museos e instituciones en Europa –Reino Unido y Ámsterdam–, demostró que en éstos hay una mayor presencia de ácido fórmico en comparación con los resultados obtenidos en EEUU (donde había mayor concentración de ácido acético).

Realizan una descripción de cada vitrina y espacio que analizan, exponiendo las concentraciones extraídas de ácido acético, fórmico y aldehídos, y su relación con la aparición de corrosión o sales en los objetos expuestos. Identifican mediante cartuchos de extracción en fase sólida y cromatografía iónica, la *thecotrichite* $-\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cl}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}-$, el acetato-formiato de calcio $-\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}-$ y la calclacita $-\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}-$ en las colecciones calcáreas, mientras que en las metálicas el carbonato básico de plomo y formiato de plomo⁴³, así como un acetato de sodio (algo bastante extraño⁴⁴), llegando a la conclusión de que, según el porcentaje de pureza del plomo⁴⁵, será más o menos susceptible de degradarse por la presencia de ácidos orgánicos (interesante el caso que plantean del bronce, en cuanto a que si las inclusiones de plomo que tienen son puras, se verá afectado por los ácidos orgánicos).

Con el fin de estudiar el efecto de la composición y presencia de pátinas en la superficie del bronce, Bastidas *et al.* [173], exponen probetas de bronce de diferente composición⁴⁶ y diferente tratamiento de la superficie⁴⁷ a vapores de ácido acético, fórmico⁴⁸, partículas de cloruro de sodio y dióxido de azufre. Con respecto a los ácidos, los análisis de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja (IR) demostraron que la pátina aumentaba la velocidad de corrosión ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{día}$) en el bronce sin Zn, creciendo la corrosión cuanto más elevada era la concentración de ácidos, mientras que en el segundo tipo de bronce, la pátina sí que ejercía una cierta protección (sobre todo en el caso de la presencia de ácido fórmico). Esto último, se debe a la formación de una primera capa de cuprita bastante estable en presencia de ácido fórmico, en comparación con el ácido acético, donde la capa es más porosa y de un aspecto más verdoso.

Persson y Leygraf [105] llevaron a cabo un estudio usando como probetas metales distintos del plomo para comprobar su sensibilidad a contaminantes como los ácidos orgánicos. Usaron Ag, Cu, Ni y Zn, exponiéndolos a ambientes reales de cuatro instituciones en Suecia, siguiendo las pautas iniciadas por Grzywacz y Tennent [57]. Se midieron constantemente las variables de temperatura –que oscilaba entre 14 y 25°C–, así como de HR –entre 17 y 85%–, durante los 12 meses de exposición. Los análisis se efectuaron mediante XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e IRAS (Espectroscopia infrarroja de reflexión absorción), obteniendo evidentes concentraciones de carboxilatos en Cu, Ni y Zn (en este orden), pero mínimos en Ag. Incluso, en el caso del Cu, en dos lugares se encontraron concentraciones significativas de formiato de sodio y acetato de sodio⁴⁹.

La identificación del acetato de cobre como uno de los principales productos de corrosión del bronce en presencia de ácido acético aparece en una publicación de López-Delgado, *et al.* [175], en donde electroquímicamente⁵⁰ y mediante XRD analizan la superficie de bronce

43 El acetato de plomo reacciona rápidamente con el CO_2 ambiental formando el carbonato básico, por lo que es muy difícil de detectar como producto de corrosión.

44 Aunque, en algunos casos, debido a la existencia de incrustaciones de vidrio en las esculturas en bronce, por ejemplo, egipcias, es habitual [172]. Otra posible fuente de calcio pueden ser los tratamientos de conservación-restauración previos que haya sufrido la pieza.

45 Si en su composición tiene estaño o el plomo se encuentra en aleación como peltre, tendrá menos posibilidades de corroerse.

46 El primero con una composición de 87% Cu, 8% Sn y 7% Pb, el segundo con aproximadamente 85% Cu, 5% Sn, 5% Pb y 5% Zn.

47 Sin patina uno y el otro patinado artificialmente con un ataque de HNO_3 al 10%, secado y tratado en una disolución al 10% de sulfuro potásico a 70°C.

48 Ácido acético: 25, 83 y 225 ppm; ácido fórmico: 50, 157, 314 ppm.

49 En el caso de algunos bronces (que es el ejemplo más común para el desarrollo de este tipo de producto de corrosión), se debe probablemente a la existencia de sodio en las impurezas de la primera capa de corrosión del objeto [174]

50 Reducción catódica mediante Schlumberger 1286, electrodo de referencia de SCE y contraelectrodo de acero inoxidable en disolución de acetato de sodio 0,1 M, a 30°C.

patinado. En el caso del ácido fórmico, no se identifica formiato de cobre pero sí hidróxido de cobre.

Dentro del departamento de Conservación del British Museum [148], se efectuaron ensayos de exposición a 0,5 ppm y 5 ppm de ácido acético, fórmico y formaldehído, a 50% y 100% de HR, de probetas de Pb, Cu y Ag. En el caso del Cu, el ácido acético provoca una velocidad de corrosión menor que en el caso del Pb, y se llegó a identificar un producto de corrosión verdoso que no correspondía con ningún patrón publicado de XRD. Además, en HR del 100% el formaldehído acelera la corrosión más o menos como en el caso del ácido fórmico, pero en ambientes del 50% de HR, casi no influyen[150].

La **orientación de las probetas** es uno de los factores que, hasta este momento, no se había tenido en cuenta en los estudios de exposición natural en atmósferas interiores. Johansson, Leygraf y Rendahl[176] en su investigación usaron probetas de Ag, Cu, Ni, Zn y acero al carbono, que fueron colocadas en cuatro lugares en Suecia y la República Checa durante dos años, y se ubicaron tanto horizontal como verticalmente. A la hora de realizar los análisis mediante reducción catódica y microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), –la primera vez que se va a usar en estas investigaciones–, comprobaron que entre el Cu y Ag había una diferencia en función de la posición de las probetas y la consecuente deposición de partículas y suciedad. En el caso de la Ag, se demostró que horizontalmente estas partículas tenían un efecto inhibitorio, principalmente porque no permitían que el principal contaminante que ataca a la Ag, el H_2S , entrase en contacto con él. En el caso del Cu sucedía al revés, ya que la deposición de las partículas, como el sulfato de amonio o los carboxilatos, en ambientes con una HR suficiente, aceleraba los procesos de corrosión. En cuanto a las técnicas de análisis de la superficie de los metales, en el caso de la QCM, es muy sensible pero no identifica productos de corrosión, y la reducción catódica electrolítica puede identificar dichos productos pero a veces es difícil establecer su potencial de reducción e interpretarlo, por lo que combinando estas técnicas con XPS o XRD, se puede lograr una correcta identificación de los compuestos.

A lo largo de estos años –finales de los '90– se desarrollan numerosas investigaciones sobre cómo afectan dichos ácidos en los metales –principalmente plomo–, cambiando distintas variables: HR, concentración de ácidos, temperatura, etc., para entender cómo influyen estos parámetros sinérgicamente con los ácidos, estableciéndose mecanismos de corrosión, identificándose nuevos productos de corrosión y aplicándose nuevas técnicas como la colorimetría [41].

Los últimos trabajos que han seguido en esta línea de investigación han sido publicados por Cano et. al. La tesis realizada por este autor [100], recoge una serie de estudios sistemáticos de cómo afectan los ácidos fórmico y acético en probetas de cobre expuestas en laboratorio bajo unas condiciones controladas de HR (al 40, 60, 80 y 100%) y de concentraciones de entre 10 y 300 ppm de ácidos. Los principales productos de corrosión identificados fueron cuprita (Cu_2O), acetato de cobre dihidratado ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) e hidroxiacetato de cobre dihidratado ($Cu_4(OH)(CH_3COO)_7 \cdot 2H_2O$), en las muestras expuestas al ácido acético; y formiato de cobre tetrahidratado ($Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$) e hidróxido cúprico hidratado ($Cu(OH)_2 \cdot H_2O$), en las expuestas a ácido fórmico.

Otro estudio posterior de este autor [177], profundiza en el papel que juega la HR en los procesos de corrosión causados por la presencia de ácidos orgánicos ya que, la literatura escrita hasta ese momento [38, 127, 165, 178], no terminaba de ponerse de acuerdo en cuanto al porcentaje de HR por debajo del cual el cobre se degrada. En líneas generales, en concentraciones de 10, 100 y 300 ppm de ácido acético, la velocidad de corrosión es mayor cuanto mayor es la HR, pero incluso a HR del 40% se midieron velocidades de corrosión significativas en algunos casos. En cuanto a los productos de corrosión analizados por SEM y XPS, un incremento de la concentración de ácido acético provoca la formación de cuprita y acetato de cobre, en detrimento del hidróxido de cobre.

Este mismo grupo de investigación publica durante estos años diversos artículos en donde estudian los mecanismos de corrosión y productos que se producen al estar expuestos tanto el Cu como el Pb a vapores de ácidos fórmico y acético, contribuyendo a avanzar en el conocimiento de la cinética de la corrosión [45, 46, 179]. Una de las principales conclusiones

obtenidas fue el poder identificar empíricamente la formación de hidroxiformiato, mediante XRD, puesto que hasta el momento era un mero planteamiento teórico.

Hasta este momento se había intuido la posibilidad de que existieran **efectos sinérgicos** durante la exposición de objetos metálicos a ácidos orgánicos pero, en líneas generales, los ensayos que se hacían eran de ácido acético o fórmico, pero no de los dos a la vez. Solamente durante las exposiciones reales, ambos ácidos estaban presentes pero difícilmente se podían evaluar los mecanismos de corrosión que ocasionaban y, aún menos, si existían efectos antagónicos. La primera investigación que aborda esta problemática corre a cargo de de Tétreault, et al. [180]. Demostraron que el cobre, en presencia de la misma concentración de ácidos, reacciona más con el ácido fórmico. En el caso del plomo el ácido acético por encima de la NOAEL⁵¹ (*Non Observable Adverse Effects Level*), es más corrosivo. En presencia de los dos ácidos –acético y fórmico–, se llega a formar una pátina estable de formiato de plomo o hidroxiformiato de plomo, que actuará como pátina o capa pasivante. Esta capa pasivante evitará que el ácido acético actúe de la misma forma en la superficie del metal, disminuyendo la velocidad de corrosión; es decir, tendrá un efecto antagónico. El único problema es que habrá más posibilidades de que se forme un carbonato de plomo que un formiato, ya que éstos se suelen disolver rápidamente y los carbonatos son más estables [181].

Otros estudios de corrosión[182], en este caso, con cobre y ácido acético, indicaron que en condiciones con una HR cercana al 80%, se observa un mayor espesor de las capas de cuprita y tenorita (sobre todo esta última), observándose otro producto de corrosión que no fue identificado. Los análisis se realizaron mediante reducción coulométrica⁵².

En todo el proceso de corrosión que tiene lugar, influyen claramente las constantes de disociación de los ácidos y la velocidad de deposición. La **velocidad de deposición** ya fue citada por Brimblecombe [183] como uno de los principales factores a tener en cuenta pero, en la tesis publicada por Gil [184], se calcula mediante los datos obtenidos de los análisis IRAS y QCM. Los resultados obtenidos van en el orden del ácido fórmico > ácido acético. Por ello, el ácido fórmico provocará una mayor velocidad de corrosión. Esta tesis recoge una serie de ensayos y análisis muy interesantes y amplios que aportan una gran información al estudio de la corrosión causada por ácidos orgánicos en metales. Un ejemplo de esto, fue la comprobación mediante reducción coulométrica [184] de que el acetato de cobre y el óxido de cobre (cuprita) se forman de manera paralela.

Según esta misma investigación y sirviéndose de nuevo del IRAS/QCM, cuando el cobre se expone a un 95% de HR sin ácido acético, se forma con una velocidad de crecimiento inicial bastante alta la cuprita, mientras que se reduce esa velocidad posteriormente. Este crecimiento es logarítmico, basado en la migración de cationes bajo la influencia del potencial que se acumula en la capa de oxidación. En cambio, cuando el Cu se expone a una concentración de 120 ppb de ácido acético, esa velocidad de crecimiento es muy alta en un inicio, pero se reduce cuando la capa de productos de corrosión llega a un espesor de unos 13 nm. Este crecimiento ya no es logarítmico y es difícil de calcular.

En este mismo estudio se evaluó también la cinética del desarrollo de los carboxilatos en el Cu mediante IRAS, demostrándose que el acetato tiene una orientación arbitraria en los productos de corrosión, mientras que, los formiatos, se orientan preferentemente en el eje C-O-O, perpendicular al sustrato de Cu, por lo que serían más estables.

Como se puede observar, los metales que están siendo más objeto de estudio son el cobre/bronce y el plomo, aunque, como ya hemos visto, el níquel, hierro, cadmio, magnesio y acero también son susceptibles de verse afectados por los ácidos orgánicos, siendo el resto bastante resistentes. En el caso de la Ag y los estudios que se han llevado a cabo con ella, no ha habido signos de corrosión. En cambio, una investigación sobre unos objetos de Ag deslustrada del British Museum [185], demostraron mediante análisis con SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) y XPS, la presencia de grupos carboxilato y carbonato, es decir, especies orgánicas que podrían estar causadas por la influencia de ácidos orgánicos o, quizá, porque

51 Consultar el apartado 5 dentro de este capítulo dedicado a estándares/límites de contaminación en museos.

52 Según la normal ASTM B 825-92, con un potencióstato y una corriente de reducción de -0,050 mA/cm².

las piezas tuvieran un recubrimiento de protección orgánico que haya podido dar tales resultados, pero convendría estudiarlo más en profundidad.

Resulta curioso el hecho de que, hasta principios del 2000, no se había realizado ninguna publicación sobre el que sería un caso típico de corrosión, de emisión y de concentración de ácidos orgánicos: los instrumentos musicales. En el caso de la corrosión del plomo causada por ácidos orgánicos los tubos de los órganos musicales es el ejemplo más típico. La composición de dichos tubos suele ser una aleación de Sn-Pb y son muy susceptibles del ataque por varias razones:

- » se encuentran en contacto directo con la caja de madera del órgano,
- » debido a su uso continuado, sufren el paso del aire a través de los tubos,
- » las características del medio en el que se encuentran –normalmente iglesias– suelen tener una alta HR, una baja temperatura y no suelen estar controladas.

Las primeras publicaciones al respecto [186] solamente constatan la presencia de productos de corrosión, siendo éstos analizados e identificados como carbonatos básicos de plomo, pero no los ponen en relación con la presencia de ácidos orgánicos. No se busca e investiga la causa, simplemente, estos trabajos van dirigidos a la documentación de la situación inicial del órgano antes de acometer una restauración o conservación curativa.

A finales de los '90 y principios del 2000 fue cuando los instrumentos musicales comenzaron a musealizarse y a meterse en vitrinas en los museos. Así pues, debido a la composición de este tipo de objetos, sumados a las características de las vitrinas, tienen una problemática aún mayor con respecto a su conservación⁵³.

Para abordar el estudio de la degradación de los órganos por los ácidos orgánicos, dos proyectos han sido financiados dentro del 5 y 6 Programa Marco de la UE. El proyecto COLLAPSE (*Corrosion of Lead and Lead-Tin Alloys of Organ Pipes in Europe*, FP5 EVK4-CT-2002-00088), se centró en estudiar distintos métodos de protección metálica [188] para inhibir la posible reacción adversa que pueda causarse por la presencia de ácido acético y fórmico, y, también, realizaron ensayos de laboratorio a partir de los cuales se identificaron las causas y mecanismos de la corrosión de los mismos [189, 190]. El proyecto SENSORGAN (*Sensor system for detection of harmful environments for pipe organs*, FP6 SSP 022695) se centró en el desarrollo de sistemas de sensores (utilizando QCM y detectores de condensación basados en fibra óptica) para la detección de las condiciones de contaminación y humedad que podían causar deterioro de los órganos.

Es más, durante todos estos años se han estado publicando múltiples artículos sobre este tema y concienciando a museos, instituciones, conservadores y restauradores sobre ello, teniendo una gran repercusión; incluso se publicó un artículo en *Nature* [190] sobre las investigaciones que se estaban desarrollando en el ámbito de los órganos de iglesias y la corrosión característica de los tubos de plomo en presencia del ácido acético.

Con respecto a los **aldehídos**, uno de los primeros trabajos publicados es de Čermáková y Vičková [191], quienes analizaron el efecto de los formaldehído y la consecuente formación de ácido fórmico –debido a la oxidación del formaldehído– en los metales cobre, acero y zinc. Estos formaldehídos surgen de los plásticos fenol-aldehídos y aminoplastos que contienen formiato y acetatos en algunos casos. En líneas generales pretendían esclarecer la cinética y mecanismos de la corrosión que aparecía en los metales debido a su exposición ante formaldehído. Sus conclusiones fueron que el formaldehído se oxida ácido fórmico en la superficie del metal y que éste es el desencadenante del proceso de corrosión en todos los casos, dando lugar a formiatos en la superficie del metal. La HR y el porcentaje de contaminantes influían en el acero y el cobre (aunque en éste, por encima de 50°C mantenía la misma velocidad de corrosión), pero no en el zinc, donde seguramente la saturación de la superficie de óxido de zinc y la presencia de ácido fórmico, dificultan la adsorción del agua, retardando el proceso

53 Muestreos efectuados mediante tubos de difusión Radiello® en el Musical Instrument Museum y el Plan-tin-Moretus Museum, revelaron unas altas concentraciones de ácido acético y fórmico dentro de las vitrinas [187].

de corrosión (mientras que en el cobre y acero se crea una película de formiato más gradualmente, favoreciendo la corrosión).

En el trabajo publicado por Tétreault, et al. [180], también merecen un apartado el formaldehído. Expusieron las probetas metálicas a concentraciones conocidas de formaldehído pero no se observó ninguna reacción en los metales puesto que, en ningún caso, existieron las condiciones necesarias para que estos aldehídos se oxidaran ácido fórmico.

En relación a este tema, hay un interesantísimo trabajo publicado por Raychaudhuri y Brimblecombe [192], en donde recogen todos los estudios realizados hasta el momento en cuanto a las emisiones y efectos de dichos contaminantes en museos –algunos de ellos ya han sido citados en este trabajo–. Es inevitable destacar la posible formación de ácido fórmico a partir del formaldehído –que ya vimos anteriormente–, como consecuencia de su oxidación y de la intervención de otros factores catalizadores (como el O_3 , su interacción con terpenos⁵⁴ o con peróxidos) y la HR –reacción Cannizzaro⁵⁵–. Es por ello que resulta habitual la formación de carbonatos de plomo (hidrocerusita, cerusita y plumbonacrita⁵⁶), en vez de formiatos de plomo⁵⁷. En líneas generales, en un ambiente donde la concentración de ácido fórmico sea mínima y donde la cinética de la corrosión sea bastante baja también, será habitual encontrar carbonatos de plomo, mucho más estables.

En resumen, a través de todo este apartado se ha podido comprobar el creciente interés que han suscitado los ácidos orgánicos como principales desencadenantes de los procesos de corrosión de metales en atmósferas de interiores: museos y vitrinas. Con las primeras investigaciones realizadas en las décadas de los '60, '70 y '80, se comienzan a establecer las primeras hipótesis de los mecanismos de corrosión y se hacen los primeros ensayos con altas concentraciones de ácido acético y fórmico, pero no hay una identificación precisa de los productos de corrosión. En los '90 hay un gran número de publicaciones sobre este tema. Resultan decisivas la aplicación de nuevas técnicas de análisis y la realización de ensayos, en donde reducen y varían la concentración de los contaminantes, así como el porcentaje de HR, para observar qué efectos tienen sobre la corrosión de los metales. Además, se hacen los primeros estudios *in situ*, es decir, en los museos pero más centrados en la evaluación de la calidad del aire que en determinar la corrosividad ambiental. Finalmente, en esta última década, el avance es considerable, comenzándose a estudiar los efectos sinérgicos y antagónicos de los contaminantes, la cinética de corrosión, la velocidad de deposición, y se estudian otros contaminantes que pueden influir en la corrosión de los metales.

En líneas generales existe un gran vacío en el estudio de la corrosión causada por estos contaminantes en museos e instituciones del sur de Europa y, por ende, de España. Resulta por lo tanto necesario realizar una investigación que aborde este tema, principalmente para conocer si existe tal problemática y, si es así, realizar una identificación y cuantificación de la presencia de estos contaminantes en museos, de forma que se puedan evaluar los riesgos que estos pueden suponer para la conservación del patrimonio metálico en ellos exhibidos y almacenados, y poder establecer unos límites.

5.1. Mecanismos de corrosión del plomo, cobre y plata expuestos a contaminantes de interior

A pesar de tratarse de un metal relativamente poco noble, el plomo presenta una buena resistencia a la corrosión en distintos medios. Esta resistencia se debe a la formación de productos de corrosión sobre la superficie del metal que son bastante insolubles y forman una capa uniforme y adherente, aislando el metal del medio y pasivando, por lo tanto, el metal.

54 Terpenos procedentes de la madera e, incluso, de actuales productos de limpieza [115].

55 $2HCHO + H_2O \rightarrow HCOOH + CH_3OH$

56 Hidrocerusita: $Pb_5O(OH)_2(CO_3)_3$; Cerusita: $PbCO_3$; Plumbonacrita: $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$

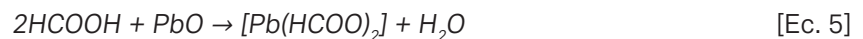
57 $Pb(HCO_2)_2$

El plomo expuesto al aire no contaminado reacciona de manera rápida con el oxígeno y la humedad formando una fina capa de óxidos de plomo (II) (litargirio o masicote). Con el tiempo, la capa protectora de óxido de plomo (II), reacciona con el CO_2 presente en la atmósfera:

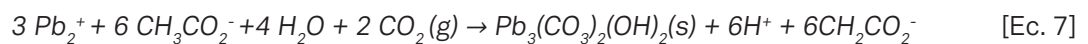
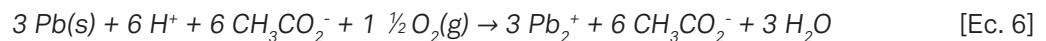


Formando una capa de carbonatos e hidroxycarbonatos (cerusita e hidrocerusita) fina, adherente y estable que protege al plomo metálico del ataque del medio [181]. Cuando el plomo se encuentra expuesto a altas concentraciones de SO_2 (atmósferas urbanas o industriales), los óxidos y carbonatos de plomo pueden reaccionar con el SO_2 disuelto en el agua adsorbida, formando sulfitos y sulfatos de plomo. En este caso, del mismo modo, la capa formada es adherente y protectora, impidiendo el desarrollo de la corrosión [193].

Cuando el plomo se expone a ácidos orgánicos, sin embargo, el proceso de corrosión avanza rápidamente. En líneas generales, en presencia de ácido fórmico sobre el óxido de plomo ya formado (principalmente litargirio o masicote), tiene lugar la siguiente reacción [194]:



Ese formiato, reacciona a su vez con el CO_2 y el H_2O , formándose los carbonatos, volviéndose a emitir el ácido y acelerándose la corrosión. Es decir, es un proceso autocatalítico que explica porqué, con tan pocas concentraciones de ácido, se producen unos procesos de corrosión tan considerables. En el caso de la presencia de ácido acético (CH_3COOH) y suficiente HR, tendría lugar el mismo proceso de corrosión [193]:



Ante la presencia de ácido acético o fórmico y según el mecanismo de corrosión expuesto por Gil y Leygraf [184], el Cu sufre un proceso de disolución anódica (ecuación 5), siendo la reducción del oxígeno el principal proceso catódico (ecuación 6). Los ácidos orgánicos se disocian (imagen 6), como hemos visto en el ejemplo del caso del Pb, actuando sobre la superficie del Cu que en presencia de HR habrá grupos hidroxilo ($-\text{OH}$).

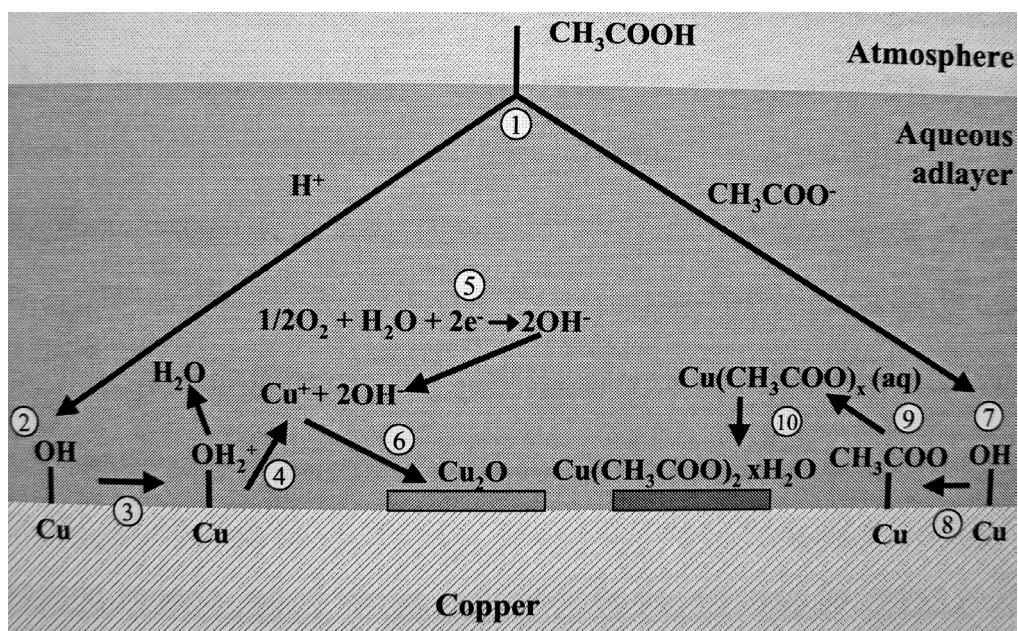
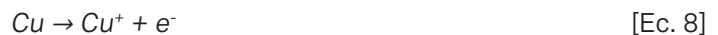
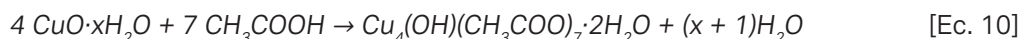


Imagen 6: Disociación del ácido acético y mecanismo de corrosión con el Cu [184].

Debido a esa disociación, en la superficie del Cu en presencia del catión H^+ , tiene lugar la reacción anódica en la que los iones Cu se disuelven, reaccionando éstos con los grupos hidroxilo de la reacción catódica, formándose así la cuprita (Cu_2O).

La reacción que tiene lugar en la superficie del Cu con el grupo CH_3COO^- , implica la disolución de los iones de Cu, la liberación de un carboxilato de Cu hidratado de la superficie y la precipitación del carboxilato de Cu(II), en donde el H_2O y los grupos $-OH$ se han incorporado.

El mecanismo de corrosión propuesto para el caso del Cu y el ácido acético es el siguiente [177, 179], en donde el óxido de Cu (tenorita o cuprita, según sea el caso), en presencia de la suficiente HR formará un hidróxido u óxido hidratado, dando lugar en presencia de ácido acético, a un hidroxiacetato de cobre hidratado:



Este hidroxiacetato de cobre hidratado, si las condiciones del medio poseen una concentración de ácido acético altas, se convertirá en acetato de cobre:



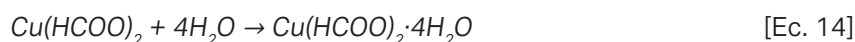
Los productos de corrosión que se encontrarán al final de un mecanismo como el planteado serán, por tanto, la cuprita y el acetato de cobre dihidratado.

Si en el ambiente hay ácido fórmico, entonces la reacción para el Cu (hidróxido de cobre hidratado) será la siguiente [179] reacción:

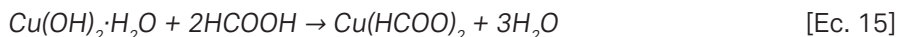


Se forma un hidroxiformiato de cobre, como en el caso anterior, que dará lugar a un formiato de cobre si continúa reaccionando con el ácido fórmico. La formación de ese $Cu(OH)_2$ suele pasar en presencia del ácido fórmico y la causa [184] puede ser la variación del pH en la superficie debido a la distribución lateral de las áreas catódicas y anódicas, actuando el ácido en el área anódica (con un pH más bajo) y en las áreas catódicas, con un pH más alto, se producirá el $Cu(OH)_2$.

Este hidroxiformiato de Cu evoluciona en el tiempo según las siguientes reacciones:



Si las concentraciones de ácido fórmico son muy altas, las reacciones propuestas son las siguientes:



Como se puede comprobar, las dos reacciones parten de un óxido o un hidróxido de Cu, su formación dependerá del porcentaje de HR del ambiente y la composición de la pátina será de forma estructurada, partiendo del interior al exterior: Cu_2O , CuO , $CuO \cdot xH_2O$. Un incremento en la concentración de ácido acético en el ambiente provoca un aumento de la capa de cuprita y del acetato de cobre, y un descenso del hidróxido de cobre [42].

La plata es otro de los metales más usados en el ámbito del patrimonio, especialmente por sus características brillantes y simbólicas. De hecho, España o, más bien, Hispania fue uno de los principales centros mineros de este mineral durante época romana. Pero la extracción y perfeccionamiento de la metalurgia de la plata no se obtuvo completamente hasta la Edad Media, utilizándose de manera más amplia para la fabricación de pequeñas piezas o en numismática. También fue ampliamente utilizado el recubrimiento mediante plata (*plating*) en épocas mucho más tempranas para el enriquecimiento superficial, obteniendo aleaciones muy apreciadas como en la cultura precolombina Calima [195] alcanzando su cénit en el s. XVIII mediante técnicas como la platería de Sheffield [196].

El empañamiento superficial de la plata es el principal mecanismo de alteración de los objetos compuestos con este elemento [197, 198]. Como en los casos anteriores, el medio ambiente en el que se encuentre nuestro patrimonio metálico será el que condicione los productos de corrosión en los objetos pero, en medios atmosféricos se formará una primera capa de óxido de plata (normalmente Ag_2O). Posteriormente, ante la presencia de especies reducidas del azufre (H_2S , OCS), pueden provocar el desplazamiento de los óxidos para dar lugar a la formación de Ag_2S . La HR y presencia de otros contaminantes (O_3 , NO_x), pueden actuar como catalizadores del proceso [199]. Un ejemplo del mecanismo lo tendríamos en [200]:



6. Estándares/límites de contaminación en museos

Como ya se ha mencionado, existen unos límites fijados para la salud humana: los TLV (*Threshold Limit Value*), que corresponden a unos límites a los que un ser humano puede exponerse sin que corra riesgo su salud. Viene expresado en ppm en el caso de gases y mg/m³ en partículas. Para el caso de los contaminantes de interior vienen impuestos en España por el Instituto Nacional para la Salud e Higiene en el Trabajo (INSHT) y se actualiza cada año. En este sentido se diferencian entre Valores Límite Ambientales (VLA), Exposición Diaria (ED), Exposición de Corta Duración (EC) y Valores Límite Biológicos (VLB), dependiendo del caso.

Con respecto a los contaminantes de exterior, los límites están fijados por normativas europeas (a las que ya se han hecho referencia) y se establecen unos límites y objetivos a nivel nacional que cumplir.

El límite o dosis que se plantea para el ámbito de museos y del patrimonio es bastante diferente al que se ha establecido para las personas. Hasta el momento no se han establecido claramente unas directrices o límites para el caso de los bienes culturales, de hecho sigue siendo una asignatura pendiente pero se han hecho algunos avances. Así, el *Canadian Conservation Institute* o el *Getty Conservation Institute* han sido los pioneros en intentar proponer unos estándares en cuanto a concentración de algunos contaminantes y también la nomenclatura usada al respecto. Sin embargo, esta nomenclatura ha sido de lo más variada y no hay una clara unanimidad (tabla 6).

Autor/es	Terminología
Brokerhof y van Bommel [31]	Acceptable Damage Concentration (ADC)
	Non Observable Adverse Effects Levels (NOAEL)
Tétreault [201-203]	Non Observed Adverse Effect Dosage (NOAED)
	Lowest-observed adverse effect level (LOAEL)
Schieweck y Salthammer [5]	As Low as Reasonably Achievable (ALARA)

Tabla 6: Nomenclatura planteada por distintos autores y correspondiente bibliografía.

Para el caso de ADC se definió como “la concentración mínima de contaminante que se detectara mediante alguna técnica de análisis” [31]. Se establecieron esos límites en base a la degradación de una colección de materiales calcáreos como consecuencia de la presencia de ácidos orgánicos por lo que era bastante restrictivo el ámbito. Aún así fue el precursor del NOAEL (un término muy usado en el ámbito farmacéutico y de los pesticidas) que se definió como “el nivel más alto de contaminante que no produce un efecto adverso en un material”, aplicándose al ámbito del patrimonio [203]. Lo mismo sucede con el LOAEL, aplicado también en otros ámbitos y planteado en el mundo de la conservación para establecer una serie de niveles basados en la susceptibilidad de los materiales. Como consecuencia surgió el NOAED que “es la concentración de dosis acumulativa con respecto al tiempo a la que se pueden observar los primeros efectos adversos”. Aquí entraría a tenerse en cuenta el tiempo de exposición como factor relevante a la hora de establecer unos límites de concentración de contaminantes.

Con respecto al LOAEL o al ALARA, las definiciones son prácticamente semejantes porque, lo que se intenta, es reducir al mínimo las emisiones dentro de los museos. En el primer caso, se focaliza en que no se constaten signos de degradación evidentes, es decir, se centra en el objeto y su degradación, pero, en el caso de ALARA, simplemente se pretende llegar a unos límites mínimos entendidos dentro de un compromiso entre la realidad económica y las posibilidades de reducir esas emisiones.

En 1998 tuvo lugar la primera reunión de un grupo de investigadores en la universidad de Strathclyde que versó sobre la amenaza de los contaminantes en las colecciones de los museos, especialmente el ácido acético, fórmico y formaldehído. Se debatieron métodos de análisis, métodos de mitigación y la necesidad de establecer unos límites. Los resultados se publicaron online⁵⁸ y dieron lugar a la formación de un grupo de trabajo sobre la calidad del aire de interior en museos y archivos (*IAQ in museums and archives*), que sigue vigente hoy en día.

Recientemente se han publicado unos estándares orientativos por la ASHRAE (*American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers*) para museos, bibliotecas y archivos [151] que, básicamente, recoge lo resumido por C. Grzywacz en su publicación para el Getty Conservation Institute [103] pero estos límites son revisados cada cuatro años. Como se puede observar, los límites recomendados para las colecciones están por debajo de las concentraciones establecidas para las personas (tablas 7 y 8).

Tabla 7: Límites recogidos en el libro de la ASHRAE comparándolos con los del INSHT para los contaminantes seleccionados.

Contaminante	Límite sugerido (ppb)		Límites de acción (ppb)		Concentraciones de referencia			
	Materiales sensibles	Colección general	Alta	Muy alta	Niveles naturales	Áreas urbanas	Salud: TLV-hora OSHA ⁵⁹	INSHT VLA-ED
H ₂ S	<0,010	<0,1	0,4-1,4	2-20	0,005-10	0,1-5 0,08-0,15	10 ppm	5 ppm
Ácido acético	<5	224 40-280	200-480	600-1000	0,1-4	0,1-16	10 ppm	10 ppm
Ácido fórmico	<5	5-20	20-120	150-450	0,05-4 0,05-0,2	0,05-17 0,6-104	5 ppm	5 ppm
Formaldehído	< 0,1-5	10-20	16-120	160-480	0,4-1,6	1,6-24 50-60	750 ppm	0,3 ppm (VLA-EC)
Acetaldehído	< 1-20					3-17	200 ppm	25 ppm
COV Totales (hexano)		<100	700	1700		4500-9000 nuevo edificio		25 mg/m ³

Estos límites propuestos han supuesto un gran avance porque, aunque son orientativos, responden a un acuerdo entre los investigadores dedicados a este ámbito como consecuencia de sus respectivas investigaciones. Éstos están expresados en concentraciones, entendidas como la masa del contaminante por unidad de volumen del aire [105].

Por otra parte, no se tienen en cuenta el resto de variables como la T, la HR, tiempo, propiedades de la medida, etc. [204]. Por ello, es quizá más apropiado hablar de “dosis”, como la cantidad de contaminante por tiempo o, incluso, velocidad de deposición [151], expresándose por tanto en masa por unidad de tiempo (p.ej. días) o unidad del área de la superficie (p.ej. cm²).

Sea un término u otro, hay otros factores que tampoco se tienen en cuenta como las reacciones químicas o posibles sinergias que tengan lugar. Esto es especialmente relevante en el caso del formaldehído y acetaldehído puesto que llegan a oxidarse en la superficie de los metales para dar lugar a ácido acético y fórmico respectivamente, pero se desconocen las causas y condiciones exactas para que esto se dé⁶⁰ [205].

Además, en el caso de los metales y, especialmente, los que pertenecen al patrimonio, se debe presuponer un efecto acumulativo (como el caso de los disolventes para los humanos), ya que los procesos de corrosión son irreversibles y, conforme avanza la reacción, se perderá material metálico original [42, 177, 188, 191, 206, 207].

⁵⁸ laq.dk

⁵⁹ Occupational Safety and Health Administration.

⁶⁰ Normalmente de vincula con la interacción con el O₃.

Tabla 8: Límites de concentraciones de exterior, tanto en el exterior como en museos [75]:

NIVELES DE REFERENCIA DE CALIDAD DEL AIRE		CONTAMINANTES DEL AIRE				
		NO ₂ µg/m ³ (ppb)	O ₃ µg/m ³ (ppb)	SO ₂ µg/m ³ (ppb)	PM10 µg/m ³	PM2,5 µg/m ³
A 20 °C y 1 atm de presión (Blades <i>et al.</i> 2000; 10)						
1 Comprobación precisión sensores. Fecha última calibración						
2 Seguimiento y tratamiento de datos						
3a	Rango de valores típicos. Ejemplos de exterior e interior					
	Troposfera baja limpia					
	Área urbana					
	Excelente calidad del aire = 0	0,2 - 20	2 - 200	0,1 - 30		1 - 30
	Poblaciones con buena calidad del aire < 0,1	3 - 200	20 - 300	6 - 100		1 - 100
	Poblaciones con pobre calidad del aire > 0,5	2		1		< 30
	Niveles típicos calidad del aire interior	5 - 20		5 - 20		40 - 70
	Calidad del aire recomendado para librerías, archivos y museos (NAFA, 2004; ASHRAE, 2007)	50-80		50 - 100		> 100
		(1 - 20)	(0 - 15)	(0 - 10)	20 - 100	
		2,6	2	1		
3b	Niveles de referencia de calidad del aire exterior para la salud humana					
	Estándares (US EPA)	100 (53)	157 (80) / 8h	80 (30)	50	15
		253 (120) / 1h	365 (140) / 24h	1300 (500) / 3h	150 / 24h	65 / 24h
	Valores límite	40	110 / 8h	< 125 / 24h en 3 veces/año	< 50 / 24h en 7 veces/año	
		< 200 / 1h en 18 veces/año	< 350 / 1h en 24 veces/año			
3c	Niveles de referencia para la conservación de los objetos en interiores¹					
	Valores generales de exposición recomendados en	< 9,5 (5)	< 2,04 (1)	< 10,4 (4)	< 75	
	Lowest Observed Adverse Effect Dose ² -LOAED- Concentración media anual. Colecciones generales (Tétreault, 2003)	10 (5,2)	10 (5)	10 (3,8)		10
	Materiales sensibles ³ (Grzywacz, 2006; ASHRAE, 2007)	<0,05 - 2,6	< 0,05	< 0,04 - 0,4		< 0,1
	Otro tipo de materiales (Grzywacz, 2006; ASHRAE, 2007)	(2 - 10)	(0,5 - 5)	(0,4 - 2)		1 - 10
4	Deducir valores límite razonables					
	As Low as Reasonably Achievable ⁴ -ALARA- (Schieweck, Salthammer, 2009)					

¹ Asumiendo una temperatura entre 15-25°C, colección en buenas condiciones y limpia, y una HR de menos del 60%.

² Valores basados en referencias anteriores: *Lowest-Observed Adverse Effect Level* -LOAEL- (Tétreault, 2003), *Non Observable Adverse Effects Level* -NOAEL- (Tétreault, 1999)

³ Los materiales sensibles son aquellos susceptibles de deteriorarse por la presencia de determinados contaminantes.

⁴ Teniendo en cuenta los valores límite antes citados, las nuevas referencias hacen énfasis en mantener unos niveles bajos en relación coste/efectividad a largo plazo en la conservación de los materiales.

¹ Asumiendo una temperatura entre 15-25°C, colección en buenas condiciones y limpia, y una HR de menos del 60%.

¹Valores basados en referencias anteriores: Lowest-Observed Adverse Effect Level -LOAEL- (Tétrault, 2003), Non Observable Adverse Effects Level -NOAEL- (Tétrault, 1999)

³ Los materiales sensibles son aquellos susceptibles de deteriorarse por la presencia de determinados contaminantes.

Teniendo en cuenta los valores límite antes citados, las nuevas referencias hacen énfasis en mantener unos niveles bajos en relación coste/efectividad a largo plazo en la conservación de los materiales.

Consultar otras referencias: ASHRAE 2007 Capítulo 21 en HVAC applications, Brimblecombe 1990, Grzywacz 2006, Hatchfiel 2002.

Utilizar la herramienta: <http://www.ucl.ac.uk/sustainableheritage-save/impact/> para conocer la capacidad de amortiguación de la envolvente del edificio

7. Técnicas utilizadas para el estudio de la presencia de contaminantes y evaluación de la corrosividad en museos

Una vez constatado el efecto pernicioso de los COV en la conservación del patrimonio en general, y del metálico en particular, resulta inmediato el interés por desarrollar metodologías para la medición de las concentraciones de dichos contaminantes en los museos y exposiciones, así como el nivel de degradación o corrosividad provocada en los materiales. Es por ello que se va a dividir este apartado en técnicas para analizar la presencia y concentración de COV en museos e instituciones y técnicas para evaluar la corrosividad provocada por esos contaminantes.

A) Técnicas para analizar los COV

En general, podemos clasificar los métodos de detección de contaminantes en activos y pasivos:

- » Los métodos activos, que consisten en hacer pasar un volumen de aire durante un tiempo conocido por un captador. Éste puede ser un vial con gel de sílice, tubos Tenax®, tubos ya preparados como los de Gradko® para distintos tipos de contaminantes, etc.
- » Los métodos pasivos se basan en la difusión del contaminante. Dosímetros de este tipo han sido usados en el ámbito de la seguridad y salud en el trabajo, y en algunos casos se han traspasado al ámbito de los museos (p.ej. los UMEx 100 de SKC para el formaldehído). También pueden usarse tubos de Palmes, Tenax®, algunos de Gradko®, etc.

Grzywacz y Stulik [102, 138] desarrollaron un método de detección y análisis cuantitativo práctico, simple y relativamente barato. Tras un estudio anterior en el que constataron que el formaldehído era el contaminante que había en mayor concentración en los museos estudiados en EE.UU, decidieron ampliar su estudio incluyendo a los ácidos carboxílicos y emplearon exclusivamente métodos pasivos. Esta metodología la usaron en quince museos e instituciones de Estados Unidos, con el objetivo de evaluar el problema de estos contaminantes de interior, así como establecer relaciones entre su presencia con el tipo de museo, colección, situación geográfica, materiales usados y tipo de aire acondicionado/ventiladores/calefacción. Los análisis los llevaron a cabo mediante HPLC (cromatografía líquida de alta eficacia), combinada con el uso de reactivos sobre los compuestos carbonilo (hidróxido potásico para los ácidos carboxílicos).

En estos años se publica un artículo [208] sobre detección de ácido acético mediante cristales piezoeléctricos que parece que pasa totalmente inadvertido hasta unos años después, que ya se usa ampliamente como método de detección de fórmico y acético [209]. Es de destacar que el recubrimiento que aplican sobre el cristal posee grupo amino, observándose una interacción entre el grupo etilo del ácido acético y el amino. Esta característica se aprovecha en un trabajo posterior [210] para la creación de polímeros de metacrilato y acrilato con grupos amino que funcionan como sensores de ácidos carboxílicos. Aún así, los límites de detección no son muy bajos [211], por lo que no parece que estén optimizados para las bajas concentraciones que puedan existir en museos. De hecho, un estudio ya de 2001 [211] muestra la capacidad de la microbalanza de cuarzo para detectar ácido fórmico pero su sensibilidad es ligeramente inferior a los TLV, por lo que no responde a las necesidades de los museos.

En el estudio de Grzywacz y Tennent [57], de los ácidos carboxílicos y aldehídos presentes en seis museos e instituciones en Europa, se utilizó una metodología basada en captadores activos: bombeando aire del medio a medir a través de cartuchos de extracción en fase sólida –impregnados en una disolución de hidróxido potásico en metanol–, que posteriormente fueron analizados por HPLC para el estudio de estos ácidos, siendo el primer paso hacia una investigación sistematizada de este problema.

El avance más importante, por el amplio seguimiento posterior de la metodología aplicada, lo desarrollan Gibson, *et al.* [212, 213], quienes adaptan el captador pasivo diseñado por Palmes, *et al.* [214], para detectar tanto ácido acético como fórmico en el ambiente. El mecanismo del mismo es bastante sencillo y se basa en la primera ley de difusión de Fick: se utilizan tubos de metacrilato con unas dimensiones relativamente pequeñas y se exponen verticalmente abiertos por la parte inferior; en su parte superior posee un tapón en donde se encuentra alojado un papel de filtro impregnado con una disolución que reacciona con los ácidos orgánicos. Tras la exposición, dicho filtro se analiza por cromatografía iónica permitiendo calcular la concentración de ácidos en el ambiente mediante la aplicación ley de Fick⁶¹. Se trata de un método muy sencillo, barato, con muy buena precisión y un límite de detección relativamente bajo.

Comparativamente con el estudio anterior de C. Grzywacz y el de Gibson se pudieron comparar el método activo y pasivo, estableciendo unos límites de detección:

- » para el método activo los límites son mucho más bajos (0,6-0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ácido fórmico y acético respectivamente),
- » para el pasivo, los límites son un poco más altos (13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el ácido fórmico y 44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el acético) [213].

Actualmente existen varias normas AENOR aunadas dentro de la 16000 de aire de interiores que describen la metodología para medir COV [107]. Esto lo han aplicado diversos autores como Schieweck y Salthammer en sus estudios de la calidad del aire en interiores de museos y sobre las emisiones de productos de construcción de vitrinas [56, 95].

Con respecto al formaldehído se pueden emplear ambos métodos, ya sea usando tubos de Palmes o cartuchos de gel de sílice (la metodología se explicará más adelante) e, incluso, se han llegado a usar dosímetros de exposición personal como el UME_x 100 (SKC, Inc.) pero aplicados al ámbito de los museos⁶² [103].

Evaluando ambos métodos se podrían establecer dos grupos de investigación que actualmente se dediquen a hacer este tipo de análisis en museos:

- » El de la Universidad de Strathclyde, dentro del departamento de Química pura y aplicada, con la Dra. L.T. Gibson al frente, y que emplea el método pasivo.
- » El del Fraunhofer WKI Institute en Brunswick, con el Dr. T. Salthammer al frente y la Dra. A. Schieweck dedicada particularmente al ámbito de los museos. Se han centrado en el método activo.

Dentro de ambos métodos y dependiendo del contaminante que se pretenda analizar, se utilizarán distintos tipos de cromatografías que explicaremos más adelante en metodología: cromatografía iónica (p. ej. en el caso de los tubos de Palmes para el análisis de ácido acético y fórmico), cromatografía de gases-masas (p.ej. para el análisis de tubos Tenax y COV) o cromatografía líquida (análisis de formaldehído en tubos de Palmes).

Otro sistema que combina ventajas de ambos métodos es el de micro-extracción en fase sólida [215, 216] (SPME, *solid phase micro-extraction*), en donde una fibra de sílice con núcleo de cuarzo y recubierta con un polímero adsorbente se expone al medio y, cuando la concentración del analito ha alcanzado el equilibrio entre el recubrimiento de la fibra y el aire muestreado, se recoge la muestra y se analiza por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS). Su límite de detección es bajo (5,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 28,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para el ácido acético y fórmico respectivamente) y es mucho más sensible al ácido acético que el método pasivo de Gibson y más rápido de muestrear y analizar (24 h. de exposición). Como desventaja del método, se puede señalar que necesita unas condiciones muy estables de HR y de flujo de aire para obtener unos resultados contrastables y poder realizar la calibración [217], y que resulta

61 Según explicaremos en el apartado de metodología de este estudio.

62 El proyecto MEMORI (Measurement, Effect Assessment and Mitigation Pollutant Impact on Movable Cultural Assets. Innovative Research for Market Transfer", en el que colaboró el Fraunhofer WKI y, por parte española, la empresa SIT, usaron estos dosímetros también para las mediciones de formaldehído.

más complicado realizar un muestreo amplio que con los captadores pasivos. Aún así, se está ampliando su uso, especialmente en el ámbito de archivos, para analizar los COV emitidos por los libros y su consecuente degradación celulósica [97]. El método descrito por Palmes se va aplicando cada vez a más tipos de contaminantes siendo, a su vez, perfeccionado y adaptado para cada caso. Estudios posteriores han criticado su exactitud en algunos casos [218], por cuestiones vinculadas al viento y la orientación [219, 220] (en muestreos en el exterior) y porque, cuando es transparente, pueden producirse reacciones de fotólisis en algunos contaminantes (como en el caso del NO y O₃ cuando se hacen muestreos de NO₂).

Algunos avances que se han propuesto para evitar estos problemas [218] han sido hacer el tubo de una membrana porosa de PE –polietileno– para que sirviese de difusor, cambiar la disolución con la que se impregna el filtro, colocar una membrana delante del filtro de adsorción en el tubo Palmes y, recientemente, descartar la idea del tubo y hacer una herramienta plana en donde se coloca el filtro y, por delante, una membrana porosa de PE que sirva como medio difusor. Estas innovaciones han dado muy buenos resultados, sobre todo para análisis en el exterior y la influencia del viento.

Como estamos viendo, el uso de captadores pasivos es el método más utilizado en este ámbito de estudio para realizar mediciones de las concentraciones individuales de cada contaminante. Esta aproximación, sin embargo, presenta como principal desventaja que es difícil correlacionar estas concentraciones con el daño real en distintos materiales (corrosividad), al obviar posibles efectos sinérgicos entre contaminantes o el efecto de otros parámetros no medidos.

B) Técnicas para evaluar la corrosividad

Los primeros ensayos realizados para la detección y estudio de la corrosión causada por los ácidos orgánicos se basaban en el uso de técnicas gravimétricas y organolépticas, es decir, se guiaban por el color y grosor de los productos de corrosión para cuantificarlos e “identificarlos”.

Donovan y Stringer [7] fueron los primeros que empezaron a analizar y estudiar los productos de corrosión provenientes directamente del patrimonio metálico mediante técnicas como la XRD y la cromatografía de capa fina (TLC).

Aunque esto resultó una novedad en el ámbito del patrimonio supone un problema ya que la intervención sobre estos objetos tiene que ser mínima y, además, el interés reside en evitar tal degradación. El enfoque alternativo consiste en realizar ensayos de exposición real de probetas metálicas, tal y como se realiza en los ensayos tradicionales de corrosión atmosférica. La ventaja de esta aproximación es que permite la evaluación del efecto real, pero a cambio no permite la identificación directa de la causa.

El uso de probetas metálicas para evaluar la corrosividad ambiental en museos y exposiciones fue propuesto por Oddy [132] en 1973. Este “test de Oddy” es el estándar *de facto* en el mundo de la conservación del patrimonio para la evaluación de dichos materiales. Es un test bastante simple que consiste en colocar un material del que se quiere evaluar su idoneidad para su uso en museos en un recipiente cerrado junto a tres probetas metálicas de Ag, Pb y Cu. Dentro de este recipiente se coloca también un recipiente con agua desionizada para mantener una HR alta y se calienta a una temperatura de 60°C durante 28 días. Si se identifican signos de corrosión en alguno de los tres metales se desestima el uso de ese material.

Este sistema ha sufrido variaciones posteriores, como la metodología “3 en 1”, también desarrollada en el British Museum, en donde las probetas metálicas no están apoyadas en el fondo del recipiente puesto que se producía condensación de agua en esas zonas y, por lo tanto, una aceleración de la corrosión [221, 222].

El uso de probetas de plomo para la evaluación de ácidos orgánicos para museos y exposiciones es mencionada también en los trabajos de Blackshaw y Daniels [135], Miles [139], y Green

y Thickett [223], pero sin establecer un protocolo establecido y detallado de preparación⁶³. Persson y Leygraf [105], en el estudio al que ya hemos hecho referencia, usan Ag, Cu, Ni y Zn como probetas para comprobar su sensibilidad a los ácidos orgánicos [57]. Los análisis se efectuaron mediante XPS e IRAS, obteniendo evidentes concentraciones de carboxilatos en Cu, Ni y Zn (en este orden), pero mínimos en Ag.

Johansson, Leygraf y Rendahl [176] en un trabajo posterior usaron probetas de Ag, Cu, Ni, Zn y acero al carbono, que fueron colocados en cuatro lugares en Suecia y la República Checa durante dos años. La evaluación de la corrosión sufrida por las probetas se realizó mediante reducción catódica electrolítica y QCM.

Rhyl-Svendsen [224] destaca el uso de probetas de Pb como dosímetros, estableciendo una relación teórica entre la masa de la corrosión medida y el medio en el que se encuentran. De hecho, aboga por no tener en cuenta la concentración de los contaminantes de manera individual, sino en su conjunto total con el resto de factores que influirán en la corrosividad.

En el caso del estudio de Bernard, Costa y Joiret [194], también usaron probetas de plomo que fueron expuestas en lugares reales (museos y exposiciones) y su análisis se realizó mediante espectrometría Raman combinada con electroquímica y XRD.

Estudios como los llevados a cabo por Cano [44, 46, 100, 225, 226] se basaron básicamente en el Cu expuesto ante distintas concentraciones de ácidos orgánicos, sirviendo como probetas en las que se midió la corrosividad mediante distintas técnicas como FTIR, XRD, SEM-EDX, XPE y reducciones electroquímicas.

También existen normas AENOR como la UNE-EN ISO 11844 para la clasificación de atmósferas de interior que fija los metales en 4: acero, zinc, cobre y plata y que han de estar expuestos al menos un año [76]. Cada uno de estos metales es susceptible a ciertos contaminantes. Por ejemplo, en ambientes de interior el zinc es sensible a los compuestos orgánicos, al SO_2 , NO_2 y O_3 , el Cu al SO_2 , H_2S , NO_2 y O_3 , la plata al H_2S y el acero al SO_2 . Por otro lado, especifica que la Ag es insensible a los ácidos orgánicos pero dice lo mismo para el caso del Pb ("relativamente insensible"), cuando está probada su elevada reactividad con este tipo de contaminantes tal y como se ha visto [38, 40, 41, 180, 224]. Es decir, sucede lo mismo que en el apartado anterior: son metodologías que no son específicas del ámbito del patrimonio o los museos y plantean algunos problemas a la hora de adaptarlas. De hecho, en ningún momento se tiene en cuenta el Pb como probeta, siendo uno de los metales más usados como se ha mencionado.

Por ello, a la hora de usar estas metodologías en museos y para el caso concreto de compuestos orgánicos volátiles, presentan algunos inconvenientes:

- » El tiempo de exposición en el caso de la norma ISO 11844 es un gran inconveniente en el caso de las mediciones in situ, ya que un año es mucho tiempo para estar dentro de unas vitrinas en los museos. Además, los metales usados en la norma son sensibles a unos contaminantes que suelen tener mayor presencia en el exterior y, en cambio, sólo le atribuye al Zn la particularidad de ser susceptible a los COV.
- » El test de Oddy clásico, como ya se ha mencionado, tiene la dificultad de provocar problemas de condensación en las probetas, se tendrían que calentar las muestras a 60°C (por lo que en el caso de las mediciones in situ es imposible) y el uso de la Ag como probeta a la hora de evaluar la corrosividad de los COV tampoco es efectivo.
- » El nuevo test de Oddy, el llamado "3 en 1", también implica el calentamiento de las muestras a 60°C y, aunque ha mejorado la disposición de las probetas al colocarlas verticalmente, no permite evaluar la interacción de las partículas y del polvo sobre las muestras.

63 Simplemente hacen referencia a un pulido y desengrasado de la pieza (normalmente acetona), sin entrar en detalles.

Motivación y objetivos

En el estado del arte se ha presentado una evolución de las investigaciones sobre los análisis de contaminantes y la corrosividad en el ámbito de los museos. Si bien se ha abordado esta problemática en museos del norte de Europa y EE.UU, no se ha estudiado en el sur de Europa y, por tanto en España. Por ello resulta de gran interés conocer si existe contaminación en nuestros museos, así como problemas de corrosividad en el patrimonio metálico derivado de la presencia de éstos.

Dentro de los estudios de corrosividad, el test de Oddy sigue siendo una referencia pero no permite realizar mediciones in situ y, en el caso de aplicar la norma ISO 11844, no se incluye el plomo, siendo especialmente sensible ante la presencia de ácido acético y fórmico. Asimismo siguen abiertas algunas cuestiones como la influencia de la colocación de las probetas metálicas, la idoneidad del Pb como dosímetro para este tipo de contaminantes o la medición a tiempos de exposición muy cortos y concentraciones de contaminantes muy bajas.

Con respecto a los análisis de contaminantes, actualmente se pueden diferenciar dos grupos de investigación claros según utilicen métodos activos (Fraunhofer WKI Institut) o pasivos (Strathclyde University), de hecho, la diferencia más importante entre ambas metodologías reside en el límite de detección y sensibilidad, pero aún siguen abiertas algunas cuestiones en cuanto a la practicidad de su implementación en los museos.

Por otra parte, existen muy pocas publicaciones que abarquen el estudio simultáneo de contaminantes y su efecto, especialmente en mediciones en museos, donde se pueda poner en relación los análisis de concentración de contaminantes con la corrosividad provocada. Si bien se han realizado diversos estudios en laboratorio con distintos tipos de contaminantes y análisis de corrosividad, estos han sido ensayos acelerados con altas concentraciones y unas condiciones de HR desfavorables, por lo que tampoco reflejan la realidad de un museo.

Una de las principales cuestiones que se nos plantea es: ¿la cuantificación de los contaminantes es importante en el ámbito de los museos? Según se vaya avanzando en el desarrollo de las técnicas de análisis los límites de detección cada vez serán menores y la sensibilidad mayor y, además, nuevos COV serán identificados. Por otra parte, hay que tener en cuenta la dificultad en la implementación de estas técnicas en el ámbito museístico, sobre todo en cuanto a la facilidad en el uso de estas metodologías o la cuestión económica (puesto que exceptuando los grandes museos, el resto cuentan con presupuestos muy bajos).

Con respecto a la corrosividad ambiental y en referencia con los límites planteados de COV, sabiendo que todo proceso de corrosión conlleva la pérdida de material metálico original y, además, es un proceso de equilibrio constante e irreversible, la pregunta que nos surge es: ¿Qué productos de corrosión se pueden considerar aceptables para marcar unos límites de COV o HR? ¿Qué se considera degradación del patrimonio metálico? Esta última pregunta resulta fundamental dentro de este ámbito ya que la estética y la apreciación visual es un factor fundamental a la hora de valorar el grado de deterioro y la posibilidad de restauración de una pieza. Esto es especialmente significativo en el caso de los metales ya que normalmente los productos de corrosión poseen un color característico y, por ejemplo, si hay un oscurecimiento superficial de una pieza de Ag debido a los sulfuros de plata y no permite la lectura y apreciación del objeto, aun siendo una capa estable, se tenderá a su eliminación con criterios de restauración.

De hecho, y enlazando con el resto de epígrafes vistos en la introducción, se nos plantea otra cuestión: si somos capaces de alcanzar unas concentraciones de COV muy bajas, por debajo de los límites sugeridos de contaminantes de interior, ¿eliminaremos cualquier riesgo de degradación en nuestra colección de patrimonio metálico?

Las respuestas no son fáciles y, como se ha visto, se ha vertido mucho esfuerzo en intentar establecer unos límites que, a su vez, cada vez van siendo más bajos según van avanzando las técnicas de análisis. Tampoco podemos olvidar el efecto sinérgico con otros factores como la HR, otros contaminantes, etc. Como mencionaban diversos autores: no es sólo la concentración de los contaminantes, sino su entorno y, hemos de añadir, el estado de conservación de los objetos. Este es otro factor que no se suele tener en cuenta ya que partimos de que el objeto estará en buenas condiciones, pero las colecciones de los museos se componen de

piezas que han sufrido diversos avatares, procesos de corrosión, restauraciones y, a veces, incluso tienen procesos de corrosión latentes (p.ej. en piezas arqueológicas).

Una última cuestión y quizá la más importante: ¿los museos son conscientes de esta problemática? Muchos museos controlan la HR y la T pero, ¿saben que los contaminantes pueden provocar degradación en sus colecciones y, especialmente, los COV? ¿Lo tienen en cuenta a la hora de decidir los materiales que componen las vitrinas y la museografía? ¿Saben que los mismos materiales que componen sus colecciones pueden emitir COV y estar degradando otras piezas o, incluso, dándose procesos autocatalíticos de corrosión? ¿Lo consideran a la hora de exhibir sus piezas o de conservarlas en los almacenes?

El intentar responder a todas estas cuestiones es bastante complicado pero se tratará de desglosar a lo largo de todo este trabajo en donde se aunarán los estudios de contaminantes con su efecto directo sobre el patrimonio metálico o corrosividad.

1. Objetivos

Una vez presentado el estado del arte y expuestas algunas cuestiones, los objetivos que se plantean en este trabajo son:

- » Evidenciar si existe esta problemática en los museos españoles y, especialmente, degradación del patrimonio metálico relacionada con la presencia de COV.
- » Constatar si hay un conocimiento relativo al efecto que estos contaminantes pueden causar en el patrimonio metálico, especialmente a la hora de diseñar la museografía y decidir qué materiales usarse para la fabricación de vitrinas y expositores en museos.
- » Evaluar y analizar las concentraciones de estos contaminantes en el interior de los museos y comprobar si plantean un riesgo para las colecciones.
- » Evaluar la corrosividad ambiental y su efecto directo en la degradación en los metales.
- » Evaluar la degradación del patrimonio metálico tanto a través de las mismas piezas que estén sufriendo degradación dentro del museo, como a partir de la identificación de los productos de corrosión en los ensayos de corrosividad.
- » Evaluar las metodologías aplicadas para analizar los contaminantes y corrosividad en los metales de patrimonio.
- » Definir recomendaciones sobre límites de concentración de contaminantes en base a los ya existentes y los resultados obtenidos en el presente trabajo.
- » Contribuir a implementar estrategias de conservación preventiva para evitar o minimizar la presencia de estos contaminantes en los museos.

Capítulo I: Mediciones de niveles reales de ácidos orgánicos en museos y exposiciones en España

1. Procedimiento experimental

1.1. Introducción a la metodología experimental

El objetivo principal de este primer bloque de trabajo fue el de conocer si existe la problemática de emisiones de COV dentro de los museos españoles. Para ello, se puso a punto la metodología para el análisis de COV dentro de los espacios elegidos de cada museo. Éstos se seleccionaron con los profesionales de los museos correspondientes en base a unos criterios que se describirán a continuación y, además, se recopiló información a través de un formulario exhaustivo para tener en cuenta otras variables que, como se ha mencionado en la introducción, pueden influir en dichas emisiones y acelerar los procesos de degradación del patrimonio, como los tipos de muebles y materiales usados en sus museografías, la naturaleza del patrimonio ubicados en los espacios a analizar, su estado de conservación, la HR y T.

1.2. Criterios de selección de los museos

Se decidió cubrir la mayor distribución y variedad geográfica posible para poder contar con ejemplos de distintas ciudades sujetas a distinta climatología, contaminantes, influjo del mar, etc. También se buscó que fueran de distinta temática y cronología, procurando siempre que tuvieran una amplia colección de objetos metálicos, ya que es el objeto de este estudio.

Una vez seleccionada una lista de posibles museos para el estudio, se entró en contacto con la mayoría de ellos a través del correo electrónico, remitiéndonos directamente con el departamento de conservación o restauración de los mismos. También se puso un anuncio en la web del Grupo Español del IIC (*International Institute for Conservation*).

La lista de museos e instituciones que mostraron su interés y con los que se ha colaborado es la siguiente:

Museo de Aeronáutica (Madrid), Museo de América (Madrid), Museo Arqueológico Nacional (Madrid), Museu Nacional d'Art de Catalunya (Barcelona), Museo Arqueológico de Burriana (Castellón), Museo de Bellas Artes de Sevilla, Museu de la Ciència i de la Tècnica de Catalunya (Barcelona), Museo Nacional de Ciencia y Tecnología (Madrid), Museo Guggenheim (Bilbao), Museu Frederic Marès (Barcelona), Museo de Arte Romano de Mérida (Mérida), Museo Oteiza (Navarra), Museu de Prehistòria de València (Valencia), Museo del Traje (Madrid), Museu Comarcal de l'Urgell-Tàrrrega (Lérida), Museo de Armería de Álava (Diputación foral de Álava). En definitiva, un total de 16 museos e instituciones que han participado en este trabajo de investigación y a los que se les pidió una información que se pasará a detallar para crear una base de datos.



Imagen 8: Distribución geográfica de los museos que han colaborado en la investigación.

1.3. Criterios para la selección de los lugares/vitrinas a analizar

La selección de las vitrinas, almacenes o lugares donde analizar las concentraciones de COV se efectuó en colaboración con los conservadores y técnicos de cada museo. Dependiendo de cada caso esta elección estuvo motivada por la aparición previa de problemas de corrosión dentro de las vitrinas, por el cambio de museografía reciente y la necesidad de testar las emisiones de dichos materiales o, simplemente, para tomar medidas de conservación preventiva y evitar futuros problemas.

Cada uno de los museos se ha identificado con una signatura diferente que será la que se use a partir de ahora para mostrar los resultados. Dentro de cada una de ellas, se nombrará como I, II, etc., para cada uno de los lugares dentro de los museos y, como las medidas se hicieron por pares tanto de medición de contaminantes mediante tubos de Palmes como de corrosividad con probetas metálicas, se han identificado como I y I', II-II', y así sucesivamente (tabla 10). Así tendríamos para el Museo del Aeronáutica y Astronáutica: AERI, AERI', AERII, AERII', etc.

Tabla 10: *Nomenclatura de los museos que han colaborado en el trabajo.*

Museo	Nomenclatura
Museo de Aeronáutica y Astronáutica	AER
Museo de América	AMER
Museo Arqueológico Nacional	MAN
Museu Nacional d'Art de Catalunya	MNAC
Museo Arqueológico de Burriana	BURR
Museu de la Ciència i de la Tècnica de Catalunya	MNACTEC
Museo Nacional de Ciencia y Tecnología	MUNCYT
Museo Guggenheim	GUGGEN
Museu Frederic Marès	MARES
Museo de Arte Romano de Mérida	MERIDA
Museo Oteiza	OTEIZA
Museu de Prehistòria de València	PREVAL
Museo del Traje	TRAJE
Museu Comarcal de l'Urgell-Tàrraga	URGELL
Museo de Armería de Álava (Diputación foral de Álava)	VIT
Museo de Bellas Artes de Sevilla	SEV

1.4. Parámetros a estudiar

Se decidió abordar el análisis de ácido acético y fórmico dentro de estos museos en base a los estudios ya mencionados en la introducción y al hecho de que sean los dos COV cuyos efectos causan mayor degradación en el patrimonio metálico. Además, esto se apoyará en un estudio de la corrosividad de esos mismos espacios que se expondrá en el capítulo III, aunando el análisis de los contaminantes con la corrosividad, con vías a intentar establecer los paralelismos pertinentes y deducir unos límites.

Además, se evaluaron otros parámetros como las características, naturaleza y composición de las vitrinas y elementos de exposición de la museografía, los valores de HR y T durante todo el periodo de análisis, el estado de conservación del patrimonio metálico ubicado en esos espacios, si han tenido intervenciones de restauración, su composición, etc.

A cada uno de los museos se les pidió que rellenaran dos formularios exhaustivos para cada uno de los lugares de exposición, en el que adjuntaron fotos e información complementaria.

En el Anexo III se adjunta un modelo de fichas de los museos pero es necesario destacar que en muchos casos la información respecto a factores como la HR o a los materiales de fabricación de las vitrinas era escasa o inexistente..

1.5. Metodología: muestreo pasivo mediante tubos de Palmes

Tal y como se ha expuesto en la introducción, los análisis pueden ser activos o pasivos, pero, en el ámbito de estudio de las concentraciones de ácidos orgánicos en museos, el muestreo pasivo ha sido el más utilizado. Siendo, por tanto, el mejor referente para poder establecer paralelismos y confrontar nuestros resultados con los ya publicados.

Palmes et al [214], diseñaron unos captadores para la detección de NO_2 que han sido ampliamente usados para otro tipo de contaminantes atmosféricos como el H_2S , SO_2 , O_3 , NH_3 , ácidos orgánicos, etc. [212, 213]. A pesar de que estudios recientes han criticado su exactitud por cuestiones vinculadas al viento y la orientación [219, 220] y porque, cuando es transparente el tubo, pueden producirse reacciones de fotólisis en algunos contaminantes -como en el caso del NO y O_3 cuando se hacen muestreos de NO_2 -, se basan en los casos de análisis en el exterior, por lo que a priori no deberían de afectarnos.

Como ya se ha mencionado, a pesar de obtener con estas mediciones las concentraciones de estos COV, es difícil correlacionarlo con el daño real en distintos materiales. Por ello, se realizaron también ensayos de exposición real de probetas metálicas -como se realiza en los ensayos tradicionales de corrosión atmosférica-, para evaluar el efecto real de los contaminante o corrosividad en los metales y que se explicará en el capítulo III.

Los tubos de Palmes consisten en unos tubos de polimetacrilato, cerrados por un extremo por un tapón en el que se coloca un filtro impregnado en un reactivo que capture o haga reaccionar el contaminante a analizar (figura 3). El otro extremo del tubo se cierra con otro tapón protector que se retira para comenzar el muestreo (imágenes 8 y 9). Las dimensiones del tubo han de tener aproximadamente una relación 1:10 en cuanto al área transversal (A) y la longitud (L). La literatura indica que las medidas más usadas han sido 7,1 cm (L) x 0,95 cm² (A) o 1,1 cm de Ø [213, 220].

La metodología aplicada fue la realizada por Gibson et al. [213] en donde se impregna el filtro con una disolución de KOH y un humectante. Éste se deja secar y se coloca en un extremo del tubo, tapándose con uno de los tapones que, dependiendo de la exposición, será rojo o negro. Los tubos se colocan por duplicado en las vitrinas mediante un soporte de metacrilato fabricados ex profeso que los mantiene en posición vertical y boca abajo (imágenes 9 y 10).

Durante la exposición, los ácidos acético y fórmico se difunden en el interior del tubo hacia la zona de menor concentración (ley de difusión de Fick), es decir, hacia el filtro, reaccionando con el KOH y dando lugar a acetato potásico y formiato potásico. Éstos son analizados después de la exposición mediante cromatografía iónica.

El filtro se introduce tras la exposición en un volumen de agua desionizada⁶⁴. A los resultados obtenidos en los análisis cromatográficos $C_{\text{iónico}}$ en mg/l o µg/ml se le multiplica por el volumen del agua desionizada en el que se introduce el filtro:

$$C_{\text{iónico}} (\mu\text{g/ml}) \times V_{\text{lavado}} (\text{ml}) = C_{\text{tubo}} (\mu\text{g}) \quad [\text{Ec. 18}]$$

A la concentración obtenida (C_{tubo}) se le multiplica la masa molar del acetato para obtener la cantidad del mismo:

$$C_{\text{acetato}} = C_{\text{tubo}} \times M_{\text{acetato}} (59,04 \text{ g/mol}) \quad [\text{Ec. 19}]$$

$$C_{\text{formiato}} = C_{\text{tubo}} \times M_{\text{formiato}} (45,01 \text{ g/mol}) \quad [\text{Ec. 20}]$$

Como lo que se quiere obtener es la cantidad de ácido acético o de ácido fórmico, se multiplica por la masa molar de ambos:

$$C_{\text{acético}} = C_{\text{acetato}} \times M_{\text{acético}} (60,04 \text{ g/mol}) \quad [\text{Ec. 21}]$$

64 Que se someterá a ultrasonidos en el caso de los filtros de acero inoxidable de las exposiciones 4-6.

$$C_{\text{fórmico}} = C_{\text{formiato}} \times M_{\text{fórmico}} (46,01 \text{ g/mol}) \quad [\text{Ec. 22}]$$

También se podría, directamente, obtener el ratio de la masa molar del acetato y del ácido acético y multiplicarlo por la C_{acetato} [103]:

$$C_{\text{acético}} = C_{\text{acetato}} \times (M_{\text{acético}}/M_{\text{acetato}} = 1,017) \quad [\text{Ec. 23}]$$

$$C_{\text{fórmico}} = C_{\text{formiato}} \times (M_{\text{fórmico}}/M_{\text{formiato}} = 1,022) \quad [\text{Ec. 24}]$$

Una vez calculada la $C_{\text{acético}}$ y $C_{\text{fórmico}}$ se aplicaría la siguiente ecuación, basada en la primera ley de difusión de Fick [212, 213]:

$$C = \frac{ML}{DA t} \quad [\text{Ec. 25}]$$

Donde C es la concentración del contaminante en el aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), M es la cantidad de contaminantes adsorbidos expresados en masa (μg), L es la longitud del tubo de difusión (m), D el coeficiente de difusión del contaminante en el aire en condiciones normales⁶⁵ (m^2/s), A el área transversal del tubo (m^2) y T el tiempo de exposición (s).

Los resultados de ácido acético y fórmico vienen expresados, por tanto, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pero se ha decidido presentarlos en el apartado de resultados en ppb y ppm para poder compararlos con el resto concentraciones publicadas y los límites establecidos en la literatura (que vienen expresados en ppb [227]. Para el cálculo se tuvo en cuenta la temperatura media de cada museo y la presión atmosférica que se consideró fue 1 atm.

El coeficiente de difusión (D) es una constante de proporcionalidad entre el flujo molar debido a la difusión molecular y el gradiente en la concentración de la especie (o la fuerza motriz para la difusión).

El método de evaluación más habitual para determinarlo es el de Hirschfeld et al. [228], cuya fórmula es [229]:

$$D_{12} = \frac{0,001858 T^{\frac{3}{2}} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{D,12}} \quad [\text{Ec. 26}]$$

Donde D_{12} es el coeficiente de difusión de las dos moléculas presentes en la mezcla del gas (cm^2/s), T es la temperatura (K), M es la masa molecular (g/mol), P es la presión (atm), σ_{12} es el diámetro molecular de colisión entre los centros moleculares de las dos especies (\AA), $\Omega_{D,12}$ es la integral de colisión que depende de la temperatura y es adimensional (valores establecidos ≈ 1)

Los valores establecidos teóricos de D_{12} [230] para el ácido acético y fórmico son de 0,105 y 0,129 cm^2/s , pero los valores calculados experimentalmente por Gibson et al. [212] son los que se han usado habitualmente para la medición de estos ácidos en museos: 0,110 \pm 0,003 cm^2/s para el ácido acético y 0,127 \pm 0,005 cm^2/s para el fórmico.

La frecuencia de muestreo (SR), es el número de muestras por unidad de tiempo (m^3/s ; ml/s), siendo:

$$S = \frac{M}{C \times t} = \frac{DA}{L} \quad [\text{Ec. 27}]$$

Considerando que las variables M , C , t , D , A y L , son las mismas que las expuestas en la [Ec. 25], podemos observar que la frecuencia de muestreo depende de la geometría del tubo, ya que el coeficiente de difusión es una constante.

Por ello, si quisiéramos calcular la S_R , tendríamos que tener en cuenta las medidas de nuestro tubo pero, en el caso del coeficiente de difusión (D), sería el mismo.

65 A 1 atm., 21,1 °C.

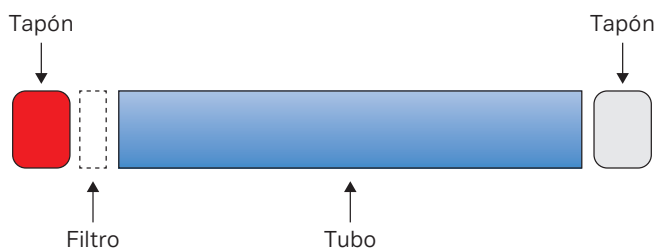


Figura 3: Esquema explicativo de la composición del tubo de Palmes.



Im. 9 y 10: Exposición de los tubos de Palmes en los dispositivos de metacrilato fabricados ex profeso. Izq. Exposiciones 1-3, Dcha. Exposiciones 4-6.

Durante la exposición y basándonos en la ley de difusión de Fick, los ácidos acético y fórmico se difunden hacia la zona de menor concentración, es decir, hacia el tubo, reaccionando con el KOH del filtro y dando lugar a acetato potásico y formiato potásico.

En este estudio la metodología ha ido optimizando durante los seis períodos de exposición que han tenido lugar y que se resumen en la tabla 1 [49].

En el caso de la primera exposición no se tuvo en cuenta ningún blanco de control, es decir, un tubo expuesto en un lugar que se considere limpio y que no tenga concentración de contaminantes para restarlo de la concentración final calculada. En el resto de exposiciones sí que se tomó un blanco o varios blancos de control.

Como se puede observar en la tabla 11, hay dos periodos de exposición claramente diferenciados en cuanto a la metodología de los tubos:

- » De la **exposición 1-3**, en donde los tubos de difusión tienen unas dimensiones de 7,8 cm (L) x 0,50 cm² (A), se usa 1 filtro de papel Albet (DP140125)[213] y el tiempo (t) de exposición es variable, según sea en museo o laboratorio. La disolución que se utiliza para impregnar el filtro es de 20 µl de 1M KOH y glicerina 10% v/v (Panreac®). Tanto para el caso de los blancos como en la técnica cromatográfica también hay diferencias (tabla 11).
- » De la **exposición 4-6**, donde la geometría de los tubos es de 7,1 cm (L) x 0,95 cm² (A), se usan 2 filtros de malla de acero inoxidable (Gradko Ltd. UK) y el (t) es de 14 días. La disolución en este caso es de 40 µl de 1M KOH y etilenglicol dimetil éter 10% v/v (Panreac®). Cuenta con blancos diferenciados y una metodología más homogénea en la cromatografía.

Las razones por el cambio en la metodología se deben a los problemas que se fueron encontrando a la hora de analizar los resultados ya que las concentraciones de ácido acético eran casi inexistentes en la primera exposición, las concentraciones de fórmico muy elevadas y la desviación estándar en las primeras exposiciones era demasiado alta en el caso del ácido fórmico.

Tanto la exposición 3 como la 4 fueron ensayos realizados en laboratorio en donde sólo cambia la metodología de exposición de los tubos pero se describirá en un apartado independiente.

Tabla 11: Metodología general de las diferentes exposiciones y análisis realizados.

Metodología	1 exposición	2 exposición	3 exposición	4 exposición	5 exposición	6 exposición
Tubos de difusión	7,8 cm (L) x 0,50 cm² (A), 1 filtro de papel Albet (DP140125), tapones de polietileno Tubos de polimetilmetacrilato			7,1 cm (L) x 0,95 cm² (A) 2 filtros de malla de acero inoxidable (Gradko Ltd. UK) Tapones de polietileno Tubos de polimetilmetacrilato		
Tiempo de exposición (t)	21 días	14 días	27 días	14 días	14 días	14 días
Filtro	20 µl disolución 1M KOH y glicerina 10% v/v (Panreac®)			40 µl disolución 1M KOH y etilenglicol dimetil éter 10% v/v (Panreac®)		
Exposición	2 tubos en posición vertical colgados con hilo de nylon. En el extremo superior del tubo está el filtro alojado y tapado y el otro extremo abierto, sin tapón	2 tubos en posición vertical en dispositivo de metacrilato. En el extremo superior del tubo está el filtro alojado y tapado y el otro extremo abierto, sin tapón	2-3 tubos dispuestos como en el caso anterior	2 tubos en posición vertical en dispositivo de metacrilato. En el extremo superior del tubo están los filtros alojados y tapados y el otro extremo abierto, sin tapón		
Blanco	Sin blanco	Blanco en nevera	Blanco en desecador	Blancos en desecador, en despacho y en nevera	Blancos en vitrina y en despacho	Blancos en despacho, en museo y en nevera
Extracción de los filtros para análisis	En 10 ml de agua Milli-Q		En 5 ml de agua Milli-Q	En 5 ml de agua Milli-Q + 3 minutos de ultrasonidos		
Cromatógrafo	Metrohm (IC 861), con columna Metrosep Organic Acids 250/7,8 (7,8x250 mm)	Metrohm (IC 861), con columna de aniones Metrosep A Supp 5-250 (4x250 mm)				
Fase móvil cromatografía/eluyente	0,5 mM/L H ₂ SO ₄ + 15% acetona, flujo 0,5 ml/min 20°C	3,2 mM Na ₂ CO ₃ /1mM NaHCO ₃ a un flujo de 0,7 ml/min; 32°C			3,2 mM Na ₂ CO ₃ /1mM NaHCO ₃ a un flujo de 0,5 ml/min; 32°C	

Cromatografía iónica

La técnica de análisis utilizada para medir las concentraciones de ácido acético y fórmico de los tubos de Palmes fue la cromatografía iónica o cromatografía de intercambio iónico (*ion exchange chromatography*, IEC). Ésta se basa en la retención, como el resto de cromatografías, pero en este caso en la afinidad de los diferentes iones por los puntos de intercambio. El analito ha de ser iónico (anión o catión) y la fase estacionaria de carga opuesta al mismo [231]. Así, se puede subdividir la técnica en:

- » Cromatografía de intercambio catiónico: retiene cationes por lo que la fase estacionaria estará cargada negativamente.
- » Cromatografía de intercambio aniónico: retiene aniones, siendo la fase estacionaria catiónica.

Estos análisis se realizaron en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición (ICTAN) perteneciente al CSIC. Como puede observarse en la tabla 11, la columna de intercambio aniónico y el eluyente se cambiaron a partir de la segunda exposición debido a las problemáticas que se plantearon durante los análisis, como se verá en el apartado de los resultados. Se pensó que podría ser un problema de la columna o el eluyente, cambiándose ambos debido a las recomendaciones de la casa Metrohm y a la nueva técnica de laboratorio del ICTAN que pasó a analizar las muestras de los museos a partir de la segunda exposición.

1.6. Ensayos de laboratorio

Tanto las exposiciones 3 como la 4 fueron ensayos realizados en laboratorio para validar los cambios introducidos en la metodología. Se expusieron los tubos de Palmes tal y como se ha descrito en la tabla 11, dentro de desecadores del mismo volumen, manteniéndose una HR controlada con NaCl saturado ~76% [232] y las concentraciones de ácido acético y fórmico se obtuvieron de acuerdo a las relaciones empíricas establecidas por D. Thickett para el British Museum y aplicadas en otro estudio por Tétreault et al. [39, 180]:

Ácido fórmico en fase vapor: ppmv = 33 x el contenido de la sal en disolución en % v/v [Ec. 28]

Ácido acético en fase vapor: ppmv = 23 x el contenido de la sal en disolución en % v/v [Ec. 29]

Estos cálculos están basados en la ley de Raoult, en donde se considera que la presión parcial de vapor de soluto en equilibrio con una disolución que contiene ese soluto es directamente proporcional a la fracción molar de éste en la disolución:

$$P = \chi \cdot P_0 \quad [\text{Ec. 30}]$$

Siendo P la presión parcial del soluto (ácido acético, fórmico o formaldehído) sobre la disolución, expresada en Pa, P_0 la presión de vapor del soluto puro, y χ la fracción molar del soluto en disolución. Un resumen de la metodología seguida se recoge en la Tabla 11.

Tabla 11: Metodología seguida en los ensayos de laboratorio.

Exposición	Tubos	Concentración teórica	Contaminante	HR (%)
3	A1	1 ppm	Ácido acético	76%
	A2			
	F1	1 ppm	Ácido fórmico	76%
	F2			
	F3			
	AF1	1 ppm	Ácido acético + Ácido fórmico	76%
	AF2			
	AF3	1 ppm		
	B1	-	Blanco en deseccador	76%
	B2			
4	A1	1 ppm	Ácido acético	76%
	A2			
	F1	1 ppm	Ácido fórmico	76%
	F2			
	AF1	1 ppm	Ácido acético + Ácido fórmico	76%
	AF2			
	B1	-	Blanco en deseccador	76%
	B2			
	BD1	-	Blanco en despacho	-
	BD2			
	BN1	-	Blanco en nevera	-
	BN2			

1.7. Mediciones de HR y T^a

Las medidas de HR y T^a en cada museo se llevaron a cabo mediante el uso de dataloggers, en su mayoría de Testo® (Comfort Software Basic), instalados ex profeso dentro de las vitrinas, los ya presentes en las mismas o los que se encontraban en sala. En algunos casos no fue posible obtener esta información o se produjeron fallos de los dataloggers, aplicándose en tal caso la media de la T^a registrada en todos los museos analizados (22,19 °C) para el cálculo de las concentraciones de ácido acético y fórmico.

Los valores que se han analizado han sido los de T^a y HR media, máxima, mínima y oscilación absoluta. Principalmente en el caso de la oscilación absoluta proporciona una importante información ya que es importante la estabilidad a la hora de valorar las características del medio en el que se encuentra un bien cultural y puede afectar enormemente a su degradación tal y como se ha mencionado en la introducción.

1.8. Tiras Danchek®

Estas tiras miden la acidez o pH ambiental y funcionan como las A-D Strips® del IPI (*Image Permanence Institute*), muy usadas en la conservación de archivos fílmicos para detectar tempranamente una de las principales causas de degradación de los mismos: el síndrome del vinagre [37, 233]. Debido a su fácil uso se ha extendido su aplicación a diversos ámbitos [49].

Son tiras de papel que tienen impregnado bromocresol verde (BCG), que reacciona con el medio donde se encuentre y, según el pH, cambia de color desde un azul intenso (pH neutro ~ 6), pasando por un azul-verdoso (pH 5/4,8) y alcanzando un color amarillento en caso de una gran acidez (pH<4) (imagen 10).


	Basic Color	Color Change	Color Change	Color Change	Color Change	Color Change	Color Change
pH Value	at pH Value 6,0	at pH Value 5,0	at pH Value 4,8	at pH Value 4,6	at pH Value 4,4	at pH Value 4,2	at pH Value <4,0
DancheK Acetate							
Color	Blue	Blue	Greenish	Olive/ green	Yellow	Yellow	Yellow
Level	0	0	1	2	3	3	3
Smell	none	none	weak	stronger	strong	strong	strong
Condition	Fresh Film	Degradation is increasing	Degradation is more increasing	From now film should be watched Autocatalytic Point	The film should be duplicated	The film has a very high priority for duplication	The film has a very high priority for duplication

Imagen 10: Referencias de color con su respectivo pH (Dancan Cinema Services, S.L.)

Se decidió usar estas tiras para evaluar su utilidad en vitrinas ya que son muy fáciles de usar y económicas. El objetivo fue el de correlacionar los niveles de pH con los datos de concentración de los contaminantes, de esta forma podrían usarse de manera preventiva para analizar vitrinas y evaluar la posible presencia de COV (ácidos orgánicos principalmente).

Las tiras se expusieron a la vez que los tubos de Palmes en lo que se ha denominado la sexta exposición (anexo I). Una vez retirados se fotografiaron individualmente junto con un control de color (*color control patch*, Eastman Kodak 1997) y la referencia del color y su pH (imagen 11).



Imagen 11: Exposición de Tira DancheK® en la vitrina 2 del museo de América (orfebrería).

2. Resultados y discusión

Los resultados los podemos dividir en distintos apartados:

- » Cualitativos, en referencia a la información recopilada de los museos en cuanto a los materiales que componen las vitrinas, el estado de conservación de sus piezas y métodos de control y seguimiento de las condiciones ambientales.
- » Cuantitativos, concentraciones de ácido acético y fórmico, HR y temperatura.

2.1. Parámetros cualitativos

En la tabla del anexo I se presenta un resumen con toda la información referente a las características de los materiales de composición de las vitrinas, los objetos que contiene y fotos de las mismas.

En la figura 4 observamos cuáles son los materiales más usados en la fabricación de la estructura principal de las vitrinas y en la fig. 5 se distribuyen los acabados aplicados sobre estos materiales: tipos de pinturas, barnices, lacas, siliconas y adhesivos [234].

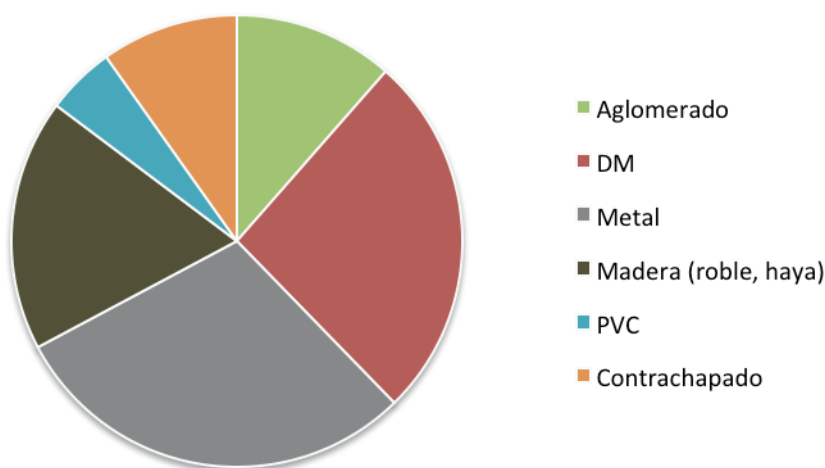


Figura 4: Distribución de los materiales más usados en las vitrinas estudiadas.

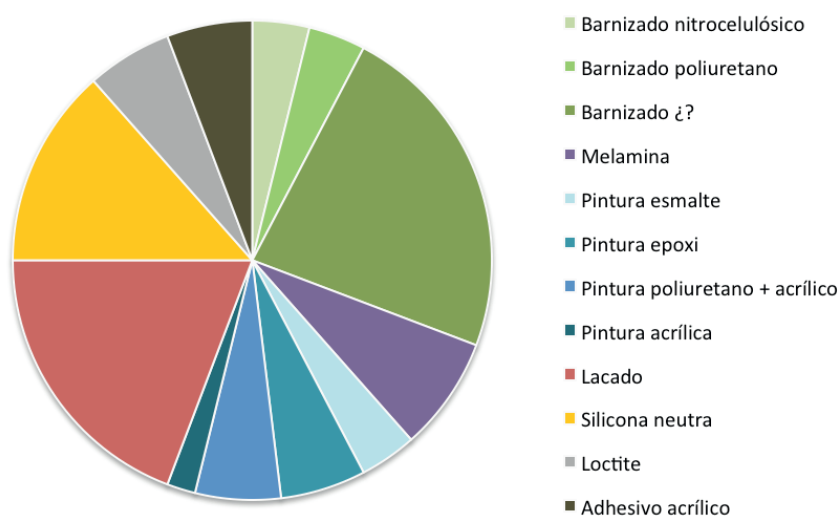


Figura 5: Distribución de los productos usados en el acabado de las vitrinas

Conviene hacer una pequeña matización, ya que el metal (normalmente acero inoxidable) es el material más usado para la fabricación de vitrinas y armarios en almacenes pero el material que predomina en exposiciones es el DM. El DM es un aglomerado confeccionado con fibras de madera de densidad media que van aglutinadas con resinas sintéticas (urea-formaldehído o fenol-formaldehído). La principal problemática que plante este tipo de material tanto en el ámbito de los museos, como señalaron Hatchfield y Carpenter a principios de los '80 [235] como para la salud [114], es la emisión de formaldehído. Estudios más recientes han ido caracterizando otro tipo de COV (como el acetaldehído) provenientes de este material y sus posibles efectos sobre el patrimonio, incluido el metálico [5, 96, 115, 148, 236-238]. Como se verá más adelante en el capítulo dedicado a la corrosividad, el formaldehído puede reaccionar con el medio y convertirse en ácido fórmico, y lo mismo sucede con el acetaldehído y ácido acético, siendo ambos responsables de la degradación del patrimonio metálico, tal y como se ha expuesto en la introducción de este trabajo.

Este tipo de material dispone actualmente de recubrimientos para reducir las emisiones de formaldehído hasta unos ciertos niveles tal y como marca la normativa europea [239]. Estos niveles están establecidos para la salud humana pero no dejan de ser un problema para el patrimonio y, además, el resto de emisiones como el acetaldehído no están reguladas, por lo que siguen siendo un problema para las colecciones, tal y como se ha visto en algunos estudios [240].

Asimismo, han surgido investigaciones para intentar paliar dichas emisiones y esbozar medidas de conservación preventiva, como la cubrición de las superficies con barreras como el Melinex® o Moistop®, que están compuestas principalmente por polietileno, poliestireno y aluminio [238, 240, 241]. Pero, en la mayoría de los casos, la única solución es eliminar este material.

Por otra parte, las vitrinas fabricadas completamente en madera, como las de haya o roble, han sido las más usadas en antiguas museografías (p.ej. Museos de Ciencias Naturales) pero, actualmente, se suelen usar solamente en el caso de embellecedores de las mismas debido a su alto precio. Este tipo de maderas emiten también ácidos orgánicos, especialmente ácido acético y, sobre todo, la madera de roble, tal y como se ha expuesto en la introducción [58, 125, 140, 141, 242, 243]. De entre las maderas, son las blandas las que emiten menor cantidad de ácidos orgánicos (p.ej. el pino) pero, igualmente, seguirán emitiendo COV como los terpenos (p.ej. α -pineno) [244, 245]. Este tipo de maderas son las más usadas en el norte de Europa pero, en nuestro caso, el es pino el predominante.

El aglomerado y contrachapado se usan también de manera complementaria con el DM en todos los museos estudiados, incluso, en algunos casos como en Museo del Traje, componen casi la totalidad de baldas en sus almacenes. Este tipo de maderas siguen planteando los mismos problemas que el DM y provocan degradación en el patrimonio metálico por sus emisiones de COV [148].

Es por ello que la madera como material de fabricación de vitrinas se considera perjudicial para la conservación del patrimonio metálico y, en el caso de que fuera indispensable su uso, es necesario conocer sus características y analizar sus emisiones para poder establecer medidas de conservación preventiva que eviten la degradación de las colecciones (p.ej. el uso de barreras como Melinex®).

Un material que se ha empezado a utilizar en museos como base de las vitrinas para la colocación de las piezas, es el PVC. Este tipo de material se ha usado últimamente en la rehabilitación de museos como el Altes de Berlín y se ha usado también en las nuevas vitrinas del Museo Arqueológico Nacional. En ambos casos el tipo de PVC era Simona Simopor® que, según sus fichas técnicas, ha pasado el test de Oddy pero su uso también se desaconseja en el ámbito museístico porque, si se degrada, puede emitir cloruro de hidrógeno, contribuyendo en la corrosión del patrimonio metálico [246, 247]. Además, normalmente estos materiales van pintados, teniendo que considerar las emisiones que pueden provocar.

Con respecto a los barnices y lacados, mayoritariamente se desconoce su composición por parte de los trabajadores del museo y, cuando se conoce, son de tipo nitrocelulósico o de

poliuretano. Ambos tipos producen emisiones de COV, pudiendo provocar degradación en el patrimonio metálico [7, 167, 248-250]

La melamina o formica se usa como barrera o acabado de una forma minoritaria sobre los tableros de DM en los museos estudiados. Ambos tipos de acabados también emiten COV, especialmente ácido acético y fórmico, recomendándose en el ámbito de los museos que se recubran con barreras como el Melinex® y teniendo especial cuidado en los cantos porque, si no están recubiertos, emitirán más COV [234, 245, 251]. Las pinturas que más se han utilizado para cubrir, tanto los DM como los otros materiales usados en las vitrinas, son las de poliuretano y acrílico, así como las de epoxi, quedando de forma más marginal las de tipo acrílico y esmalte. En estos casos no se recomienda ninguna de ellas, exceptuando las que sea de formulación de bajas emisiones de COV y teniendo especial cuidado en su mezcla y tiempo de curado [234].

Las siliconas siguen usándose para el sellado de las vitrinas y, en muchos de los casos, no poseen en los museos las especificaciones técnicas de las mismas, por lo que se desconoce si son de baja acidez. Las siliconas son una de las principales fuentes de emisión de ácidos en el ámbito museográfico [5, 95, 252], pudiendo provocar la degradación de las colecciones.

En el caso de los adhesivos, son de una gran variedad (Loctite®, acrílicos, epoxi) y, en la mayoría de los casos, se desconoce el tipo o su uso, por lo que tampoco se han desgranado en la figura 5. Todos los adhesivos emiten, principalmente los disolventes que van en composición, por lo que para valorar la idoneidad en su uso se tienen que hacer test como el de Oddy [238, 253, 254]. De hecho, el British Museum tiene publicada una lista de varios materiales, incluyendo adhesivos y pinturas, valorando si son aptos o no para su uso en museos en función de que hayan pasado o no este test [254].

En líneas generales, evaluando los materiales usados en las vitrinas de los museos que se han analizado, es muy probable que emitan COV y, especialmente, formaldehído y ácido fórmico, por su alto uso en DM y los recubrimientos usados. Eso plantea un grave problema para la corrosividad ambiental, tal y como se expondrá en el capítulo II.

Con respecto al estado de conservación de las piezas (fig. 7) sí que se han detectado inicio de procesos de corrosión, oxidaciones superficiales e, incluso, estados avanzados de corrosión (p.ej. en el bocado de una escultura del Museo de América o en los plomos ibéricos del Museo de Prehistoria de Valencia). Esto se analizará también con mayor profundidad en el capítulo II de análisis de la corrosividad ambiental.

Los métodos de control y de seguimiento de condiciones ambientales son muy variados. En la mayoría de los casos se usan dataloggers para el seguimiento de la HR y T^a, pero sólo en algunos de ellos se hace de manera continuada, con la emisión de la información por radiofrecuencia y estando ésta accesible y centralizada en un ordenador. En muchos casos se han expuesto estos dataloggers de manera puntual, descargándose posteriormente los resultados.

En el caso de los sistemas de control de la HR y T^a, como se puede deducir de la figura 6, la mayoría de los museos disponen de uno de tipo total, es decir, tanto de refrigeración, humectación, como de calefacción. El resto disponen de un sistema que controla exclusivamente una de las variables. Resulta sorprendente el hecho de que algunos de ellos no dispongan de algún tipo de control y solamente unos pocos han mencionado el uso de filtros para evitar que entren las partículas en las vitrinas o espacios, así como ciertos contaminantes. Con respecto al uso de gel de sílice y carbón activado, ha sido en dos casos concretos con dos piezas emblemáticas: el “Violinista” de Gargallo y “Figura de mujer” de Mustieles, que se depositaron en dos vitrinas controladas para hacer los análisis puesto que se encontraban en un avanzado estado de degradación.

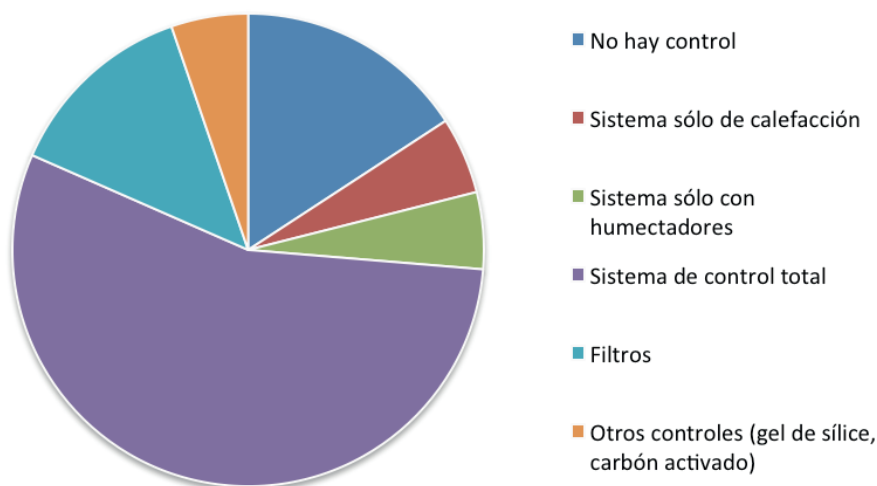


Figura 6: *Sistemas de control de las condiciones ambientales de los museos.*

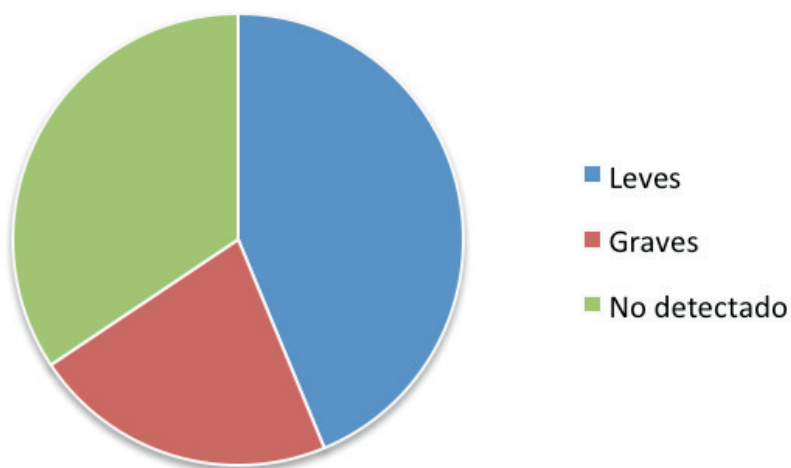


Figura 7: *Identificación de signos de deterioro en las colecciones dentro de los espacios analizados.*

2.2. Parámetros cuantitativos: concentraciones de contaminantes y medidas de HR y T.

Como se ha expuesto en el apartado de metodología, se hicieron un total de seis exposiciones, siendo tanto la tercera como la cuarta exclusivamente ensayos de laboratorio. Se ha decidido presentar las concentraciones en ppb y ppm puesto que las referencias que tenemos de otros museos, así como los límites publicados, vienen expresados en esas unidades. Para su cálculo se tuvo en cuenta la media de las temperaturas registradas durante la exposición de los tubos de Palmes en los museos, así como 1 atm de presión atmosférica.

En la tabla del anexo 1 se puede observar el número al que corresponde cada exposición de las vitrinas y en la Tabla 10 ya se expuso la metodología, por lo que en este apartado se presentarán los resultados de las mediciones de dichos contaminantes.

A pesar del gran interés demostrado por todos los museos que han colaborado en esta investigación, se ha de señalar que disponen de muchas limitaciones y tienen que cumplir unos cronogramas ajustados en cuanto a exposiciones. Es por ello que la mayoría participó de manera intermitente en los análisis dependiendo de su disponibilidad y personal.

La primera medición que se llevó a cabo fue en el Museo de Astronáutica y Aeronáutica de Madrid, con el objetivo de realizar una primera prueba de la metodología. En este primer test no se tuvo en cuenta un blanco a la hora de calcular las concentraciones de ácido acético y fórmico y simplemente se compararon las concentraciones de los tubos expuestos por parejas en cada vitrina para analizar el error y reproducibilidad.

AERI y AERI' se corresponden con los tubos expuestos en la vitrina de García Morato, AERII y AERII' se expusieron en la vitrina de medallas de Caballero y AERIII y AERIII' en la vitrina de la bandera (consultar anexo I). Los resultados se presentan en la figura 8.

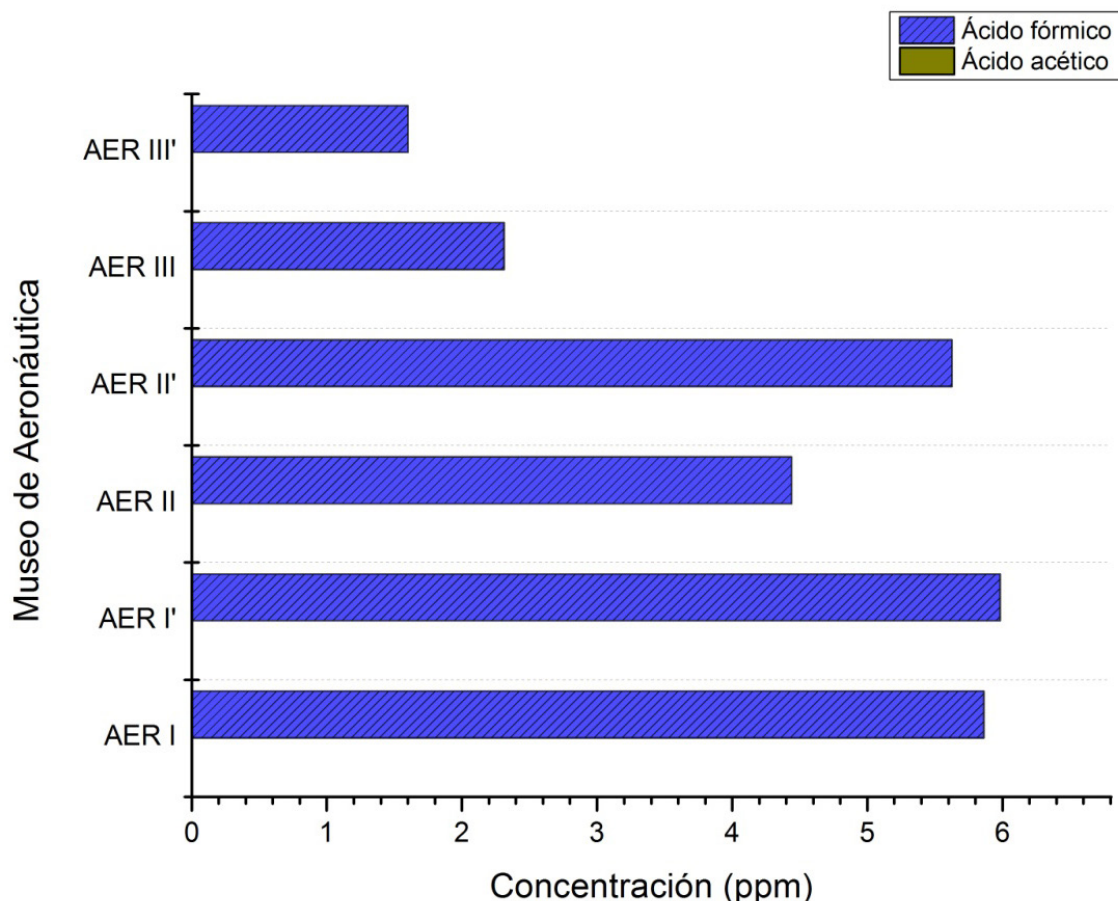


Figura 8: Concentraciones de ácido acético y fórmico en cada tubo de Palmes expuesto en la exposición 1. Los numerados igual corresponden al mismo espacio (1 atm y 9,9°C de promedio).

Como se puede observar en la figura 8 hay muy poca diferencia entre cada par de tubos expuestos en la misma vitrina pero la no identificación de ácido acético se consideró inusual por la composición de las vitrinas: DM y expositores antiguos de madera que, como se ha visto, emiten este tipo de contaminante.

La segunda exposición se llevó a cabo en siete museos: el de Aeronáutica y Astronáutica de nuevo, el Museo de América (Madrid), Museo de Burriana (Castellón), Museu Frederic Marès (Barcelona), Fundación-Museo Jorge Oteiza, Museu de Prehistòria de València (Valencia), Museo del Traje (Madrid) y en el servicio de restauración de la Diputación foral de Álava en una vitrina con la escultura de Mustieles ya mencionada (VIT). Los resultados se presentan en la figura 9.

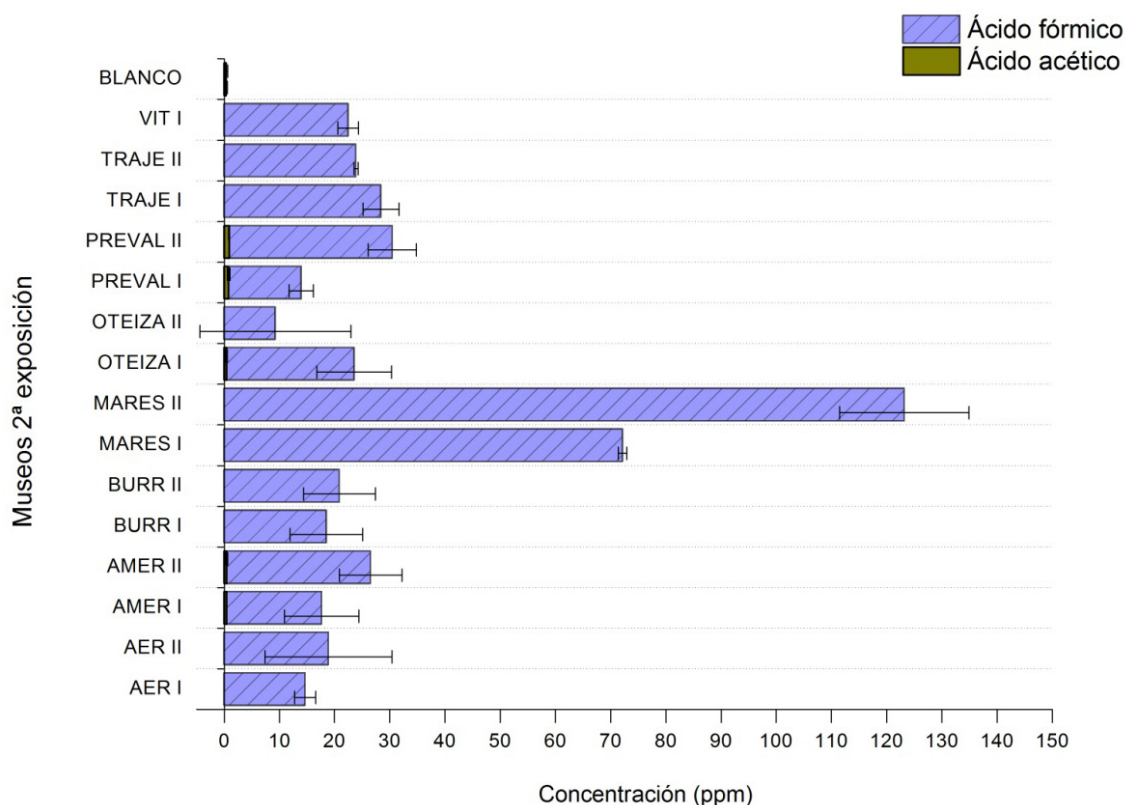


Figura 9: Concentraciones de ácido acético y fórmico en museos y las desviaciones estándar de los dos tubos expuestos en el mismo espacio. Exposición 2 (1 atm y 10,7-24,6°C de promedio, dependiendo del museo).

Observando los resultados de la figura 9 constatamos ciertas irregularidades, sobre todo por las muy altas concentraciones de ácido fórmico y la no identificación de ácido acético en casi ningún museo (sólo en PREVAL, OTEIZA y AMER). De hecho, las concentraciones en los tres museos donde sí que hay ácido acético son semejantes (~0,4 ppm). Esta problemática se observó también a la hora de hacer la exposición número tres en laboratorio (de la que nos ocuparemos más adelante). Como también se puede observar, hay una gran dispersión en el caso de los resultados de ácido fórmico, alcanzando en algunos casos una desviación muy alta como en OTEIZA II.

Con estos resultados se hicieron ensayos en laboratorio con concentraciones conocidas de ácido acético, fórmico y un blanco en desecador, con una humedad relativa controlada (~76%), tal y como se ha descrito en la metodología. Los cálculos realizados para las concentraciones de ambos ácidos eran de 1 ppm y, tal y como se observa en la figura 10, solamente en el caso del ácido acético estaría cerca de esa cantidad, llegando el fórmico hasta 8 ppm. Además, se constató presencia de ácido acético y fórmico ya fuera en el blanco, en el desecador con exclusivamente acético o en el que sólo había fórmico. Es por ello que el error era bastante alto y con unas condiciones de repetibilidad muy bajas tal y como se observa en la figura 10.

La causa probable de esta constante presencia de ácido acético y fórmico se debe al uso de la glicerina en la disolución y los filtros de celulosa. La descomposición de ambos podría dar lugar a la formación de esteres orgánicos (p. ej. éster de glicol) que tienden a hidrolizarse y formar ácidos carboxílicos y alcohol, dependiendo de los parámetros climáticos (T^a , HR, pH) [5, 96].

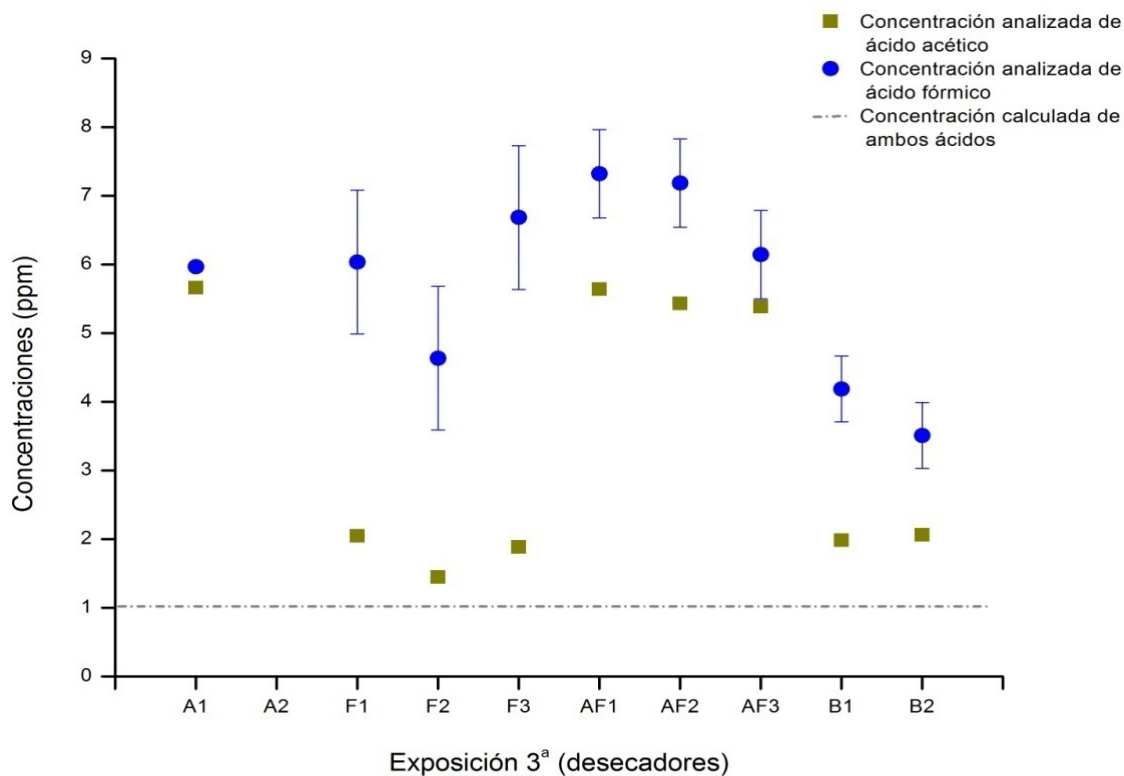


Figura 10: Resultados de las mediciones en laboratorio de ácido acético y fórmico (A para el par de tubos situados en un desecador con acético, F para fórmico, AF para ácido acético y fórmico, B para el blanco), exposición 3 Calculado a 20°C y 1 atm.

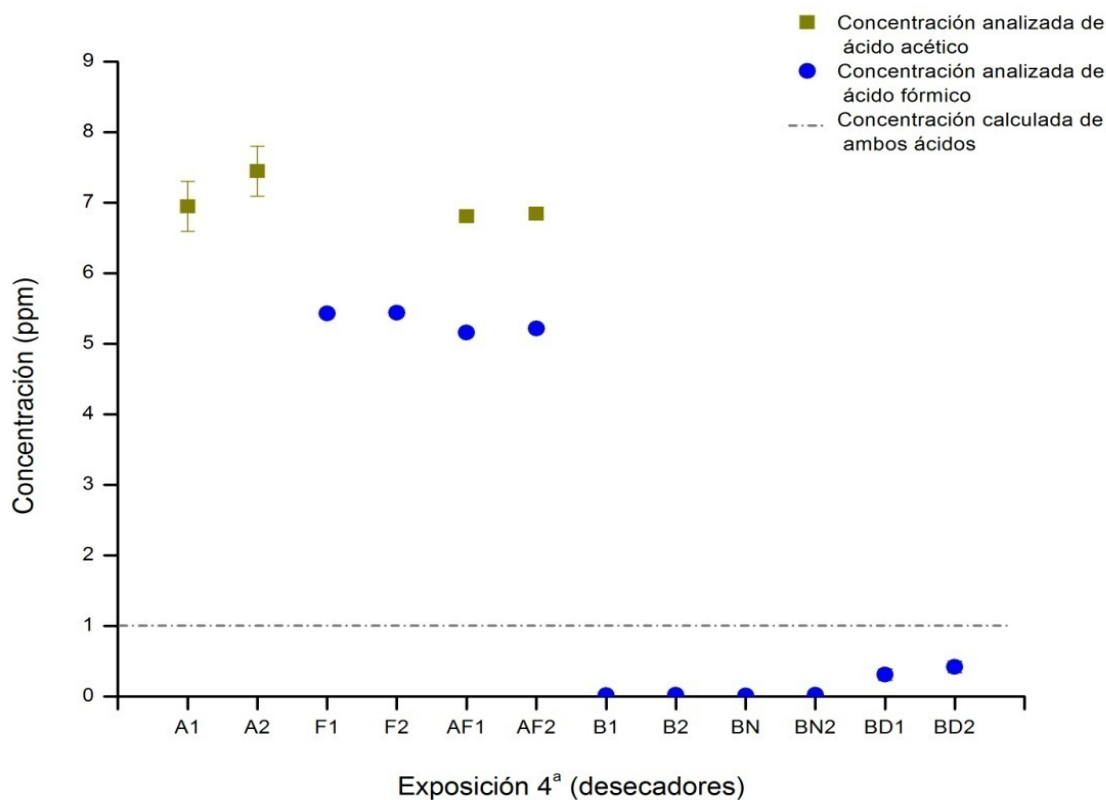


Figura 11: Resultados de la cuarta medición, en laboratorio, de ácido acético y fórmico con tres tipos de blancos (B blanco en desecador, BN blanco en nevera y BD blanco en despacho). Exposición 4. Calculado a 20°C y 1 atm.

En la nueva exposición en laboratorio (cuarta exposición) se decidió cambiar la metodología desechando el filtro de papel, empleando filtros de acero inoxidable y en vez de glicerina se optó por el etilenglicol dimetil éter (mucho más estable [103]). También se decidió analizar la variación de los blancos con respecto al medio donde se encontraban para observar si hay de nuevo degradación de la disolución de los filtros y si era necesario tenerlo en cuenta a la hora de calcular las concentraciones. Se expusieron por tanto tres blancos diferentes en nevera, en desecador con una HR controlada (~76% como en el ensayo anterior) y en un despacho del centro ventilado y libre de COV.

Los resultados se muestran en la figura 11 y se observa que para el caso del blanco de nevera y del desecador, las concentraciones son similares (del orden de 0,002 ppm), aunque ligeramente superiores en el caso del desecador y, en el caso del blanco del despacho, esta concentración aumenta ligeramente (~ 0,4 ppm). En cada uno de los desecadores se identificó el ácido que se había añadido a la disolución (no como en el ensayo anterior) pero las concentraciones estaban en torno a 6 ppm en vez del 1 ppm calculado. Esto puede deberse a que, como eran cálculos empíricos, haya variado ligeramente la metodología o condiciones⁶⁶ pero, en cualquier caso, la repetitibilidad es evidente ya que según lo calculado, para cada desecador, hay una concentración semejante de ácido acético y ácido fórmico (~7 ppm para el ácido acético y ~5,5 ppm para el ácido fórmico).

La quinta exposición se realizó con la metodología llevada a cabo en la cuarta exposición en laboratorio (figura 15). Además, se decidió evaluar la posible influencia de la T y HR en la identificación del ácido fórmico ya que, como se ha visto, en el caso de la exposición cuarta en el laboratorio, el blanco del despacho tenía unas concentraciones ligeramente superiores de fórmico que el blanco del desecador y de la nevera, suponiendo que hubiera una ligera degradación de la disolución que impregnaba el filtro. El nuevo blanco consistió en un tubo de Palmes preparado como si se fuera a exponer pero que se mantuvo cerrado dentro de las vitrinas, evitando de esta forma la entrada de ácidos orgánicos. De esta manera estaría en las mismas condiciones que los tubos expuestos abiertos. Se contaron con tres blancos de nuevo que se expusieron en nevera, en el mismo despacho que los casos anteriores y en la misma vitrina donde se estuviera midiendo. En la figura 12 se presentan los datos de las concentraciones de ácido acético en bruto, es decir, sin hacer los cálculos con su correspondiente blanco, para poder comparar con el correspondiente blanco expuesto en la misma vitrina. Como se puede observar, los blancos son bastante variables pero, en el caso del MNAC y del Museo del Prehistoria de Valencia, la desviación es muy alta.

Con respecto a la figura 13, las concentraciones de ácido fórmico son también en bruto con sus respectivos blancos y las concentraciones de éstos en la mayoría de los casos sobrepasan las de los tubos de Palmes expuestos destapados. Sólo en los casos de una de las vitrinas del Museu de Urgell-Tarrega, el Museu de Prehistoria de Valencia, el Museo Oteiza, el MNAC, una de las vitrinas del MAN y el Museo de América, ocurre lo contrario. En la figura 14 se presentan las desviaciones del blanco expuesto en el interior de las vitrinas, tapado, y el expuesto en el despacho, que es el que se estableció como blanco, ya que las concentraciones del blanco de la nevera eran muy bajas (~90 ppb para el fórmico e inexistentes para el acético).

66 En el caso de los cálculos expuestos por Tétreault et al. [39], los análisis mediante tubos de Palmes se realizaron cada 27 días y usaron un filtro de acero inoxidable en vez de dos, como en nuestro caso.

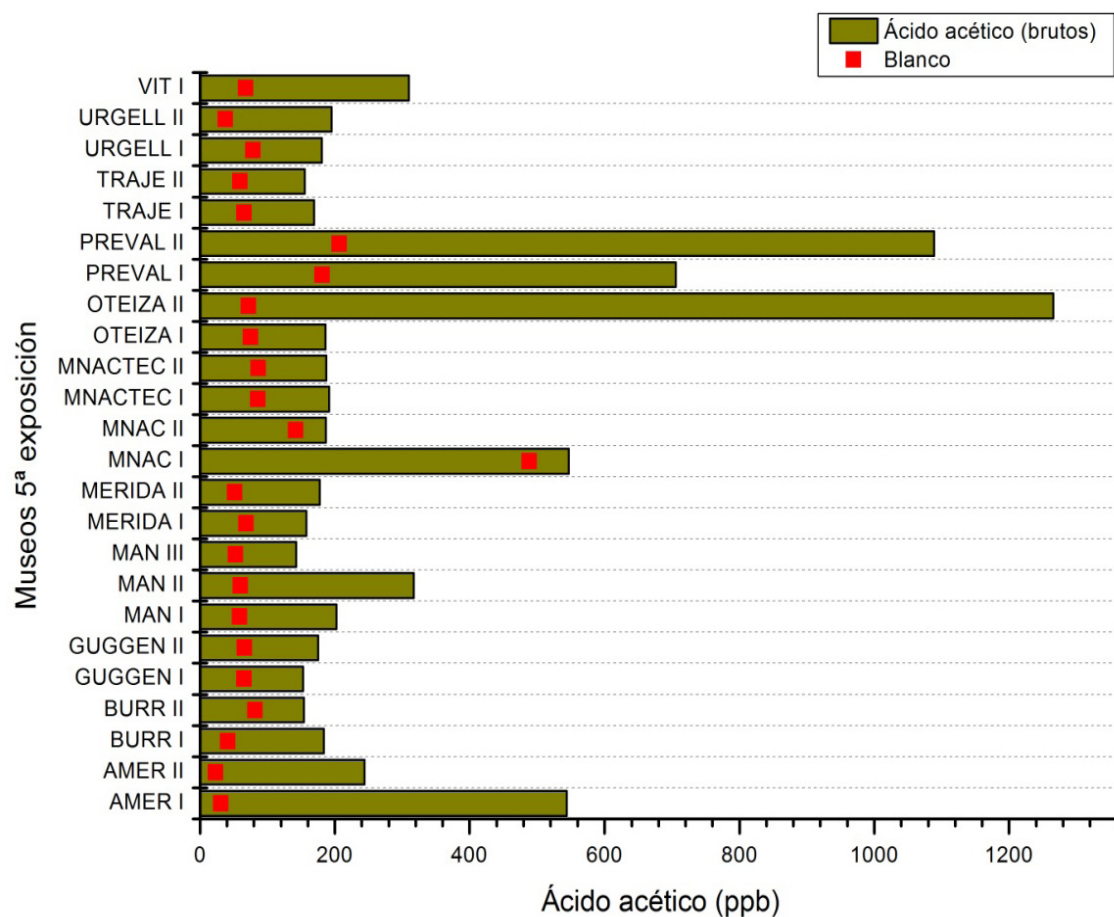


Figura 12: Concentración de ácido acético (datos en bruto) y sus respectivos blancos en las vitrinas de los museos analizados. Exposición 5 (1 atm; 18,5-24,6 °C de promedio).

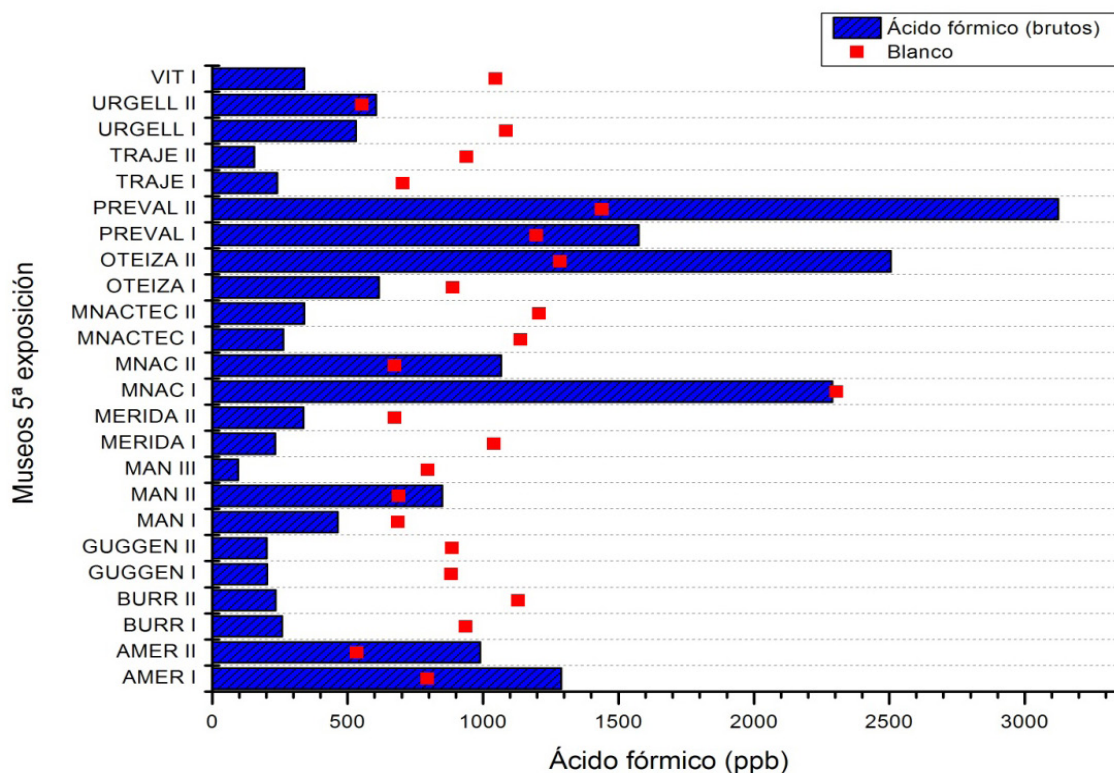


Figura 13: Concentración de ácido fórmico (datos en bruto) y sus respectivos blancos en las vitrinas de los museos analizados. Exposición 5 (1 atm; 18,5-24,6 °C de promedio).

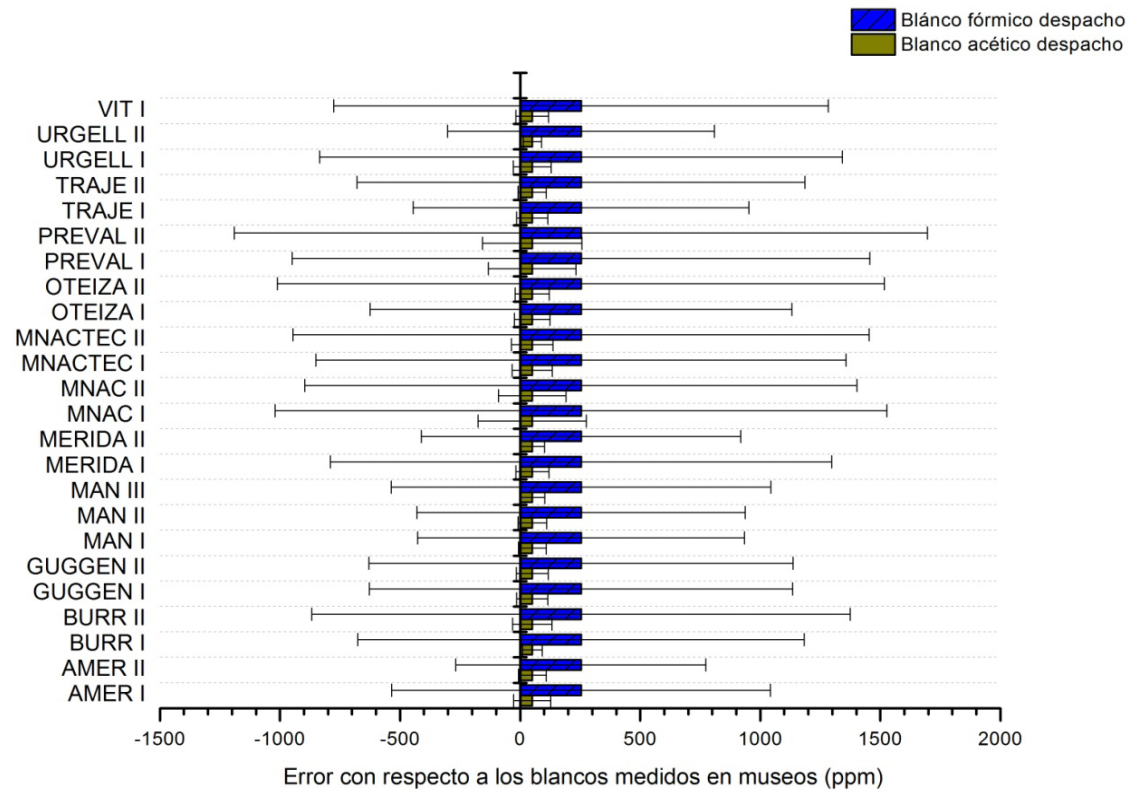


Figura 14: Relación del error de los blancos usados en la exposición 5 (despacho) con respecto a los blancos medidos dentro de las vitrinas (tapados).

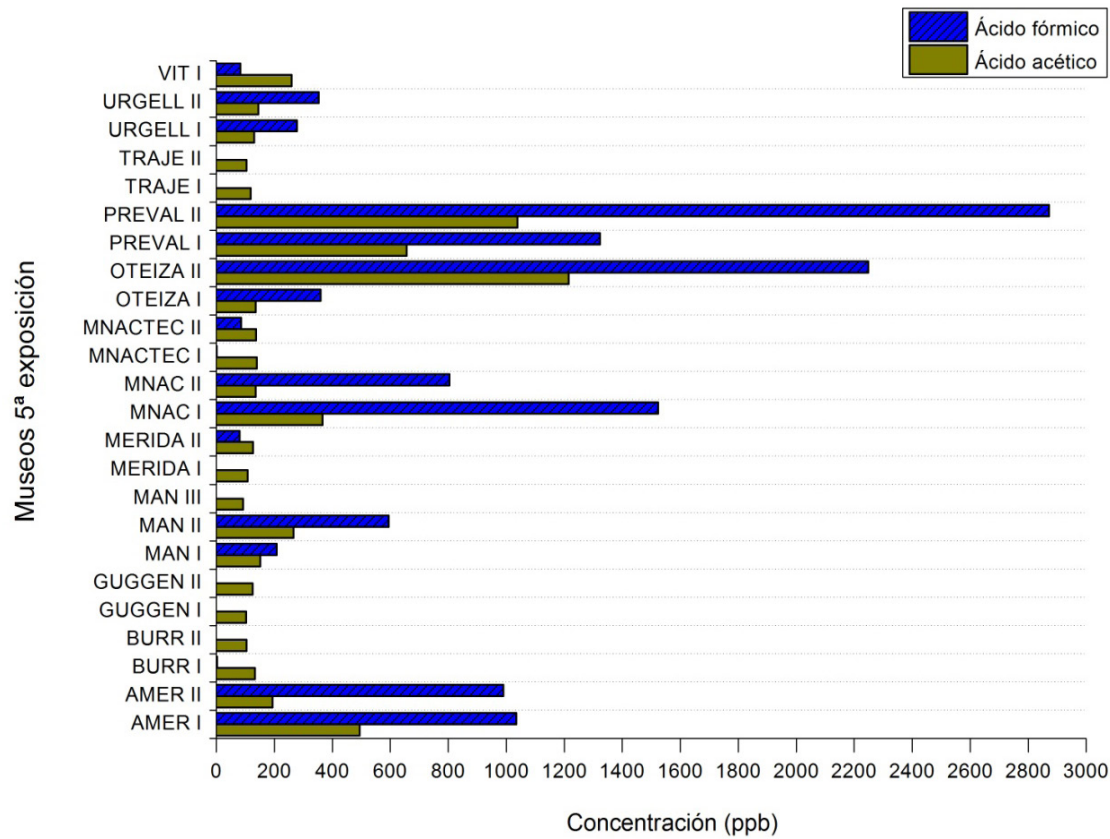


Figura 15: Concentración de ácido acético y fórmico en museos, quinta exposición (1 atm; 18,5-24,6 °C de promedio).

Como se puede observar en los datos de los blancos (fig. 14) y sus respectivas barras de errores, en el caso del ácido acético estas diferencias son menores con respecto al del ácido fórmico. Analizando la figura 14 se puede observar cómo el Museo Nacional de Arte de Catalunya (MNAC), el Museo de Prehistoria de Valencia, la Fundación-Museo Jorge Oteiza, el Museo de América y el Museo Nacional de la Ciencia y la Técnica de Catalunya (MNACTEC) son los que poseen mayor desviación en cuanto a los blancos expuestos.

Teniendo en cuenta estos resultados se puede comprobar cómo en los cuatro primeros museos mencionados estas altas concentraciones de ácidos orgánicos en los blancos pueden deberse a la permeabilidad de los tapones de los tubos, permitiendo que haya contaminación en su interior. En el caso del MNACTEC se podría atribuir a las condiciones ambientales puesto que se alcanzaron unos valores muy altos de T y HR durante la exposición ($\sim 30^{\circ}\text{C}$ y $\sim 60\%$ de HR), pudiendo haber contribuido a la degradación de la disolución.

Analizando los resultados de la figura 15 se pueden observar unas altas concentraciones de ácido fórmico en el Museo de Prehistoria de Valencia (~ 3000 ppb), la Fundación-Museo Jorge Oteiza (~ 2400 ppb) y el Museo Nacional de Arte de Catalunya (~ 1600 ppb). Para el ácido acético las concentraciones fueron menores, con unas máximas de ~ 1200 ppb para el Museo Oteiza, ~ 1000 ppb en el caso del Museo de Prehistoria de Valencia y ~ 500 ppb para el Museo de América.

Comparando estas concentraciones con los límites establecidos en la bibliografía (consultar dicho apartado del estado del arte, [227], se superan tanto para el acético como para el fórmico los valores “muy altos”. Solamente en el caso del Museo de América entraría el acético dentro de lo que se considera concentración “alta” y, por tanto, tampoco recomendable.

Con respecto al resto de museos analizados en esta quinta exposición, las concentraciones generales de ácido acético rondan los 200 ppb entrando, por tanto, en los límites sugeridos para una colección general. Para el fórmico es más complicado que entre dentro de estos límites ya que son muy bajos (5-20 ppb), por lo que solamente en el caso del Museo del Traje, Museo Nacional de la Ciencia y Técnica de Catalunya, Guggenheim y Museo de Burriana, entrarían dentro de esos límites.

La sexta exposición se llevó a cabo en el Museo de Aeronáutica, el Museo Arqueológico Nacional, el Museo Frederic Marès, la Fundación-Museo Jorge Oteiza y el Museo de Prehistoria de Valencia. En este caso se decidió evaluar un nuevo blanco que se expuso en cada museo en una zona libre de contaminantes y aireada. A su vez, se mantuvo un blanco en la nevera y otro en el mismo despacho del CENIM que en las medidas anteriores.

La figura 16 muestra las concentraciones de los blancos ubicados en el despacho del CENIM y los errores con respecto a los blancos mandados a los museos y los de la nevera. Comparando los blancos del despacho con los blancos de la nevera no hay diferencias significativas pero, en el caso de los museos, sí que hay diferencias, sobre todo en el Museo Frederic Marès y el Museo Arqueológico Nacional. De hecho, en este último se identifica ácido acético en el blanco. Resultaba complicado saber si los espacios donde se expusieron los blancos en los museos se encontraban libres de ácidos porque, por ejemplo, en el caso del MAN, no fue así. De esta forma, observándose que del blanco de nevera y de despacho se obtenían unos resultados similares, se decidió usar el del despacho de nuevo para tener en cuenta la cierta degradación de la disolución.

Los resultados de las concentraciones se muestran en la figura 17 donde, como se puede comprobar, las concentraciones de ácido fórmico son más altas que las de acético. En el caso del ácido fórmico, las concentraciones más altas siguen siendo las de la Fundación-Museo Jorge Oteiza (~ 700 ppb), el Museo de Prehistoria de Valencia (~ 700 ppb) y el Museo de Aeronáutica (~ 250 ppb). Para el acético también se encuentran las concentraciones más altas en la Fundación-Museo Jorge Oteiza (~ 400 ppb), el Museo de Prehistoria de Valencia (~ 200 ppb) y el Museo Frederic Marès (~ 350 ppb).

Comparando estos resultados de nuevo con los límites planteados en el estado del arte [227], se siguen superando esos máximos para el caso del fórmico, que van más allá de los “muy altos”, exceptuando el caso del Museo de Aeronáutica, que entraría dentro de esos límites

(“muy altos”). Con respecto al acético, se superan los límites sugeridos para las colecciones generales (40-280 ppb) pero entrarían dentro de las concentraciones calificadas como “altas” y, por tanto, para tomar medidas de conservación.

Para el resto de los museos, las concentraciones de ácido acético y fórmico entrarían dentro de los límites sugeridos como aceptables, exceptuando en el caso del Museo Frederic Marès que, en el caso del fórmico, los superaría (5-20 ppb de límite sugerido).

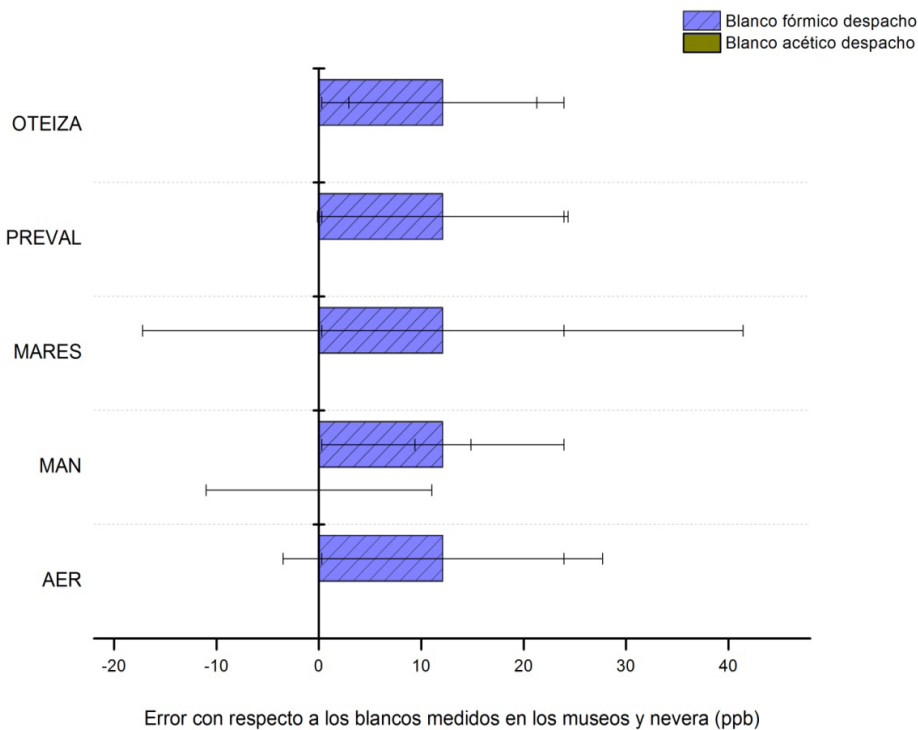


Figura 16: Blanco del despacho y los errores con respecto a los blancos de nevera y los colocados en los museos.

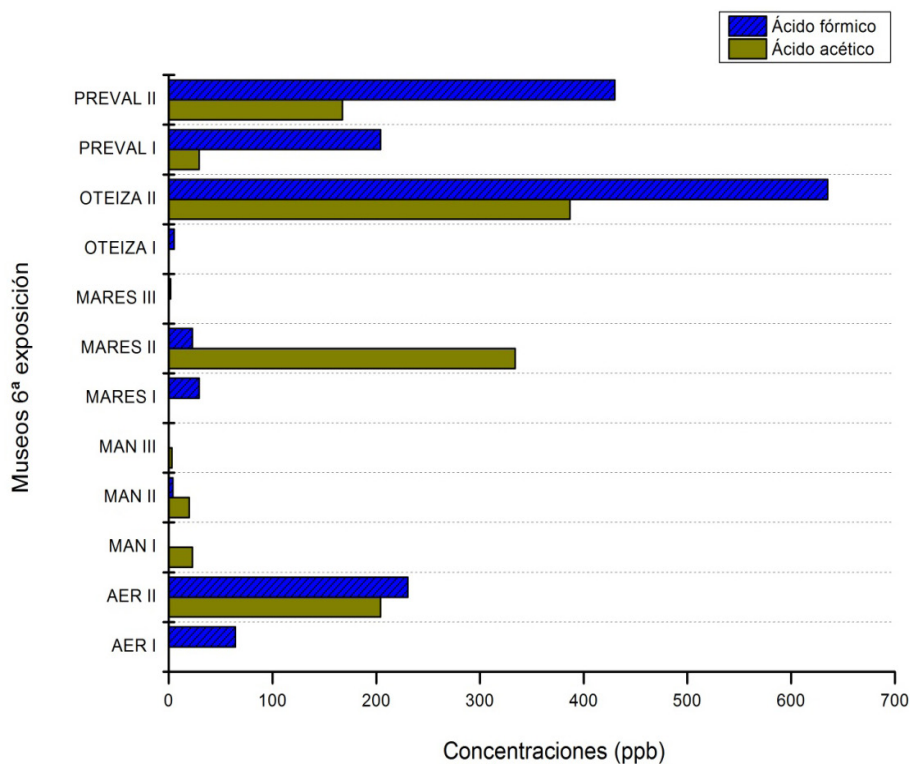


Figura 17: Concentraciones de ácido acético y fórmico en la 6ª exposición (1 atm, 18,5-24,7 °C de promedio).

En la figura 18 se pueden observar las diferencias de concentraciones de ácido acético y fórmico entre la quinta y sexta exposición. Solamente en los casos de la Fundación-Museo Jorge Oteiza y el Museo de Prehistoria de Valencia se pudieron repetir las mediciones⁶⁷, observándose un descenso en las concentraciones. Esto se debió principalmente a la implantación de medidas de conservación preventiva para reducir dichas concentraciones. Tanto en el caso del Museo de Prehistoria de Valencia como en el Museo Oteiza se llevaron a cabo estrategias de ventilación de las vitrinas los días en los que estaba el museo cerrado. En el caso del Museo de Prehistoria de Valencia, además, se decidió practicar un agujero en la parte inferior de una de las vitrinas para aumentar el intercambio de aire que, ante la presencia de contaminantes en el interior, es el factor principal a tener en cuenta [255, 256]. La Fundación-Museo Jorge Oteiza también abordó el control dentro de las vitrinas mediante la instalación de bandejas con carbón activado.

Por otra parte, en el caso de los museos en los que tanto la ventilación como su apertura resultaba complicada, como el Museo de América, se optó por el cambio de los objetos expuestos que fueran más sensibles (p.ej. la escultura de cera con el bocado en plomo de una de las vitrinas analizadas) por otros menos susceptibles de degradarse (en el caso del este mismo museo se ha optado por colocar una cerámica).

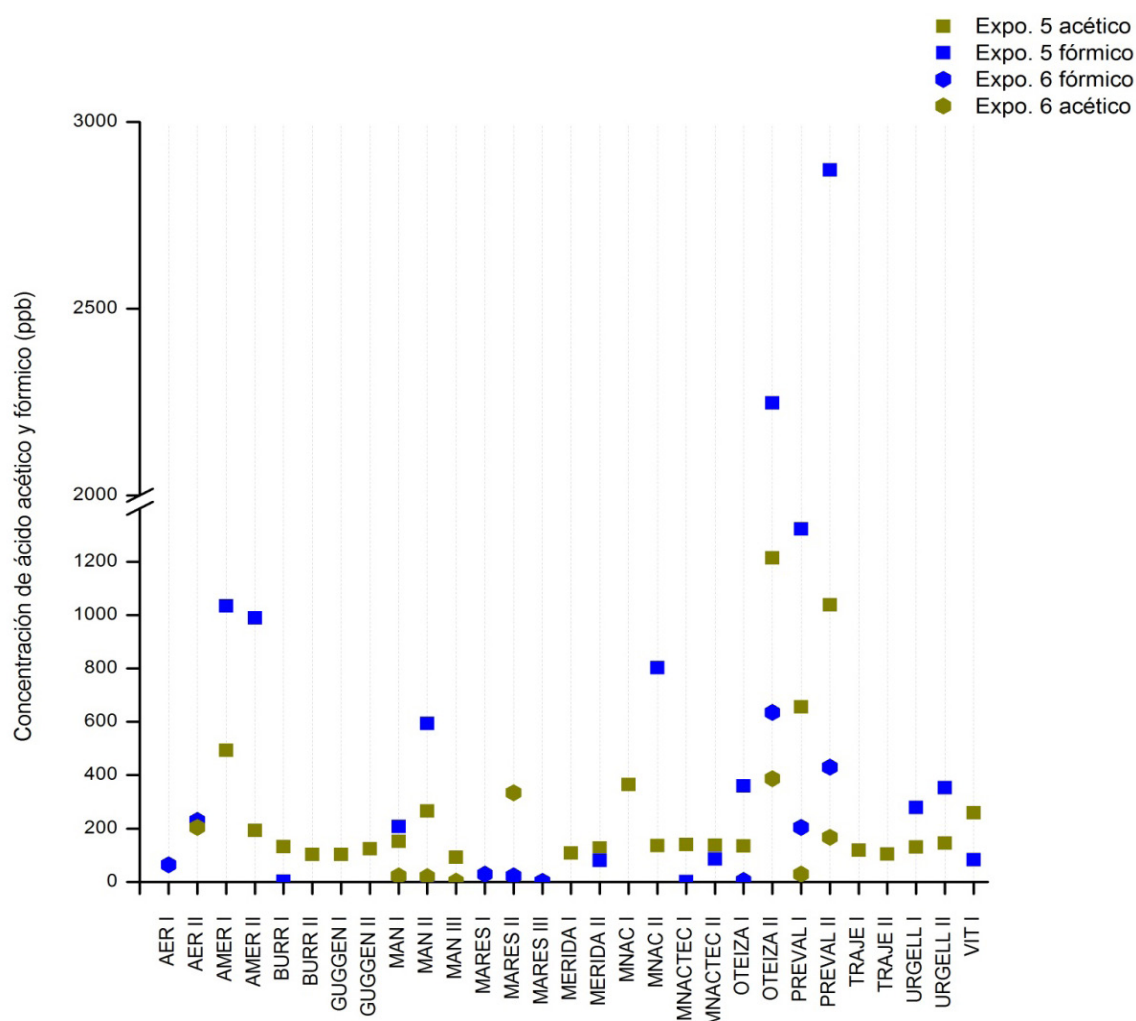


Figura 18: Comparativa entre la quinta y sexta exposición en los museos (1 atm, 18,5-24,7 °C de promedio).

Poniendo en relación estos resultados con la composición de los materiales de las vitrinas de los respectivos museos (anexo I), en el caso del Museo de Aeronáutica se observa en la vitrina AER I unas concentraciones de fórmico en torno a 100 ppb que pueden relacionarse

67 Como ya se ha mencionado, las limitaciones de tiempo que tienen los museos hicieron que en esta última tanda de mediciones fuera difícil repetirlos todos.

con el aglomerado y contrachapado en madera de haya de la vitrina, además del uso de barniz nitrocelulósico. Las concentraciones de ácido acético en AER II tienen mucho que ver con la madera de roble con la que está fabricada toda la vitrina puesto que, como se ha visto, este tipo de madera es el que más ácido acético emite [5, 126, 141, 236, 245, 252].

Con respecto al Museo de América se observa en ambas vitrinas altas concentraciones de ácido fórmico ya que la composición es bastante similar: tablero aglomerado con formica y DM lacado. Ambos materiales constituyen importantes fuentes de emisión de este tipo de contaminantes como ya se ha mencionado [96, 236, 252]. Por otra parte, el hecho de que la concentración de ácido acético sea ligeramente superior en el caso de AMER I puede deberse al uso de las siliconas puesto que el diseño de ambas vitrinas es diferente y ésta, siendo exenta, tiene todas las juntas selladas con este producto.

El Museo de Burriana también presenta unas concentraciones similares en ambas vitrinas puesto que tienen igual composición, exceptuando que en BURR I posee toda la cartelería y adhesivos para la colocación de la misma. Como se ha visto previamente, tanto las tintas como los adhesivos emiten ácidos, pudiendo haber influido en el incremento del acético y fórmico [95].

En el caso del Museo Guggenheim se han identificado concentraciones mayores de ácido acético en GUGGEN II (almacén de Artea). Esto se debe a que en este espacio almacenan todos los materiales y cajas de embalaje, principalmente de madera, siendo una importante fuente de ácido acético.

Con respecto al Museo Arqueológico Nacional se tiene que diferenciar entre la exposición quinta y la sexta puesto que se analizaron espacios diferentes. En la quinta exposición tanto el espacio MAN I como MAN II tienen composición semejante, exceptuando por el uso de plintos de DM lacados en el interior de la museografía de MAN II, proporcionando unas concentraciones más altas de ácido acético y fórmico. En el caso de MAN III el espacio analizado fue uno de los armarios compactos metálicos de los almacenes donde se encontraba material arqueológico (principalmente cerámica). Aunque se puede presuponer que las fuentes de emisión fueran la pintura de los armarios o las bandejas de polietileno donde se encontraba el material arqueológico, no se debe descartar el hecho de que este tipo de material suele consolidarse y pegarse mediante adhesivos nitrocelulósicos para su restauración, por lo que pueden ser la fuente principal de esas emisiones.

La sexta exposición del MAN se realizó en la nueva museografía tras la reciente rehabilitación, identificándose unas concentraciones de ácido acético más altas en el caso de MAN I y MAN II (vitrinas alemanas) que MAN III (vitrina española). La composición de los materiales en los tres casos es similar: PVC y pintura de poliuretano (siendo este último poco recomendable como ya se ha visto), exceptuando el hecho de que en MAN I y MAN III hay paneles con serigrafías que pueden ser también fuente de emisión de COV [95]. Según los resultados de los análisis había una mayor concentración en MAN I y MAN II y esto podría deberse a que la hermeticidad de las vitrinas alemanas era mayor, por lo que aumentaría la concentración de dichos contaminantes en su interior.

En el caso del Museo Frederic Marès se pensó, a priori, que la vitrina MARES III pudiera ser la que más emitiera por su composición en madera, pero se pudo constatar que eran sólo los embellecedores. Además, la colección que exhibe son soldaditos de plomo, siendo especialmente sensibles a este tipo de COV y no sufrían degradación aparente. En cambio, MARES I tenía una mayor concentración de ácido fórmico debido a su composición en DM pintado. Asimismo hay que destacar la vitrina MARES II, ya que las emisiones de fórmico podrían deberse al plinto de madera contrachapada y adhesivos, pero las de acético a la misma pieza que se exhibe en la vitrina: una talla gótica en madera. Este es otro ejemplo de cómo las piezas que componen el patrimonio pueden llegar a emitir COV, siendo indispensable tenerlo en cuenta para su conservación preventiva.

El espacio donde se identificó una concentración más alta de ácido acético y fórmico en el Museo Nacional de Arte Romano de Mérida fue en el almacén ya que, aunque las baldas están confeccionadas en metal, los materiales que alberga son de lo más variados (incluyendo orgánicos), por lo que pueden ser la principal fuente de emisión.

Con respecto al Museo Nacional de Arte de Catalunya, MNAC I corresponde a las mediciones que se hicieron dentro de una vitrina de metacrilato donde se exhibía la escultura de “El Violinista” de Gargallo. La principal problemática que planteaba esta escultura es su composición con un alma de madera y el resto del material hecho en Pb. Los análisis han identificado unas concentraciones de ácido acético altas (~ 400 ppb) que son las que están provocando la degradación y corrosión de la escultura. Algo en lo que se profundizará en el capítulo siguiente. En el caso de MNACII las altas concentraciones de ácido fórmico (~800 ppb) y la presencia de acético se deben al DM y la pintura de poliuretano que compone la vitrina.

El Museo Nacional de Ciencia y Técnica de Catalunya tiene unas concentraciones de ácido acético similares tanto para MNACTEC I (exposición) como MNACTEC II (almacén), identificándose en este segundo caso concentraciones más altas de fórmico. Esto pudo deberse a las emisiones de los mismos materiales que se encuentran almacenados ahí como a la pintura que cubría los armarios compactos que, en este caso, no se contaba con la información de su composición.

La Fundación-Museo Jorge Oteiza es uno de los museos en el que se han identificado unas concentraciones muy altas de ácido fórmico y acético dentro de este estudio. En el caso de OTEIZA I (almacenes) las concentraciones son menores, pudiendo ser su fuente de emisión la pintura epoxi utilizada en las vitrinas metálicas y los materiales de composición de la colección, ya que hay material orgánico como madera. Con respecto a OTEIZA II es la vitrina que presentaba mayores problemas por sus altas emisiones y se han podido relacionar con los materiales de fabricación de la misma: DM rechapado de roble. Siendo, por tanto, una fuente doble de emisión tanto de ácido fórmico (DM) como acético (el roble). Además, se constataron signos de corrosión en los materiales exhibidos en esta vitrina, por lo que supone una gran amenaza para la conservación de la colección.

En el Museo de Prehistoria de Valencia también se han analizado unas concentraciones altas de ácido fórmico, principalmente, y acético. Tanto PREVALI como PREVALII tenían una composición similar de contrachapado ignífugo lacado con pintura y los paneles con serigrafía son bastante similares. La diferencia de concentración, quizá, se debiera al grado de hermeticidad de la vitrina por lo que la concentración de los contaminantes sería menor. También en este caso se detectaron productos de corrosión en las piezas exhibidas (plomos ibéricos), constatándose la problemática debido a la presencia de esos COV.

Con respecto al Museo Nacional del Traje, las concentraciones de ácido acético identificadas para TRAJEI (almacén) y TRAJEII (exhibición) son bastante similares (~100 ppb), siendo ligeramente más alto en el caso de TRAJEI porque las baldas estaban confeccionadas en tablero de aglomerado. En el caso de TRAJEII resulta extraña la ausencia de fórmico ya que la vitrina estaba compuesta en DM pero las especificaciones técnicas mencionan que se encuentra chapado con un laminado de alta presión, pudiendo haber influido en la disminución de estas emisiones pero, por el contrario, no en las de acético que sigue estando presente. Esto es algo que se ha mencionado en la discusión de los materiales ya que, se exigen unas especificaciones de bajas emisiones de formaldehído para el DM pero las barreras que se usan en muchos casos no impide las emisiones de otros COV como el acetaldehído.

El Museo comarcal de l'Urgell-Tàrrrega contaba con unas concentraciones similares de ácido acético y fórmico en las dos vitrinas analizadas puesto que su composición en DM barnizado era idéntica, no observándose diferencias evidentes.

Finalmente, con respecto a la vitrina ubicada en el servicio de restauración de la Diputación Foral de Álava con la escultura “Figura de Mujer” de Mustieles, se identificaron unas concentraciones más altas de acético que de fórmico porque, como en el caso de la escultura de Gargallo, también poseía un alma de madera (*platanus orientalis*) y la escultura estaba confeccionada en Pb y Fe. Este es otro ejemplo de las emisiones que pueden provocar las mismas piezas y que tienen que tenerse en cuenta puesto que, como en el caso de la escultura de Gargallo, también se habían identificado procesos de corrosión.

2.3. Medidas de HR y T^a

Durante los diferentes periodos de exposición se midieron la HR y la T^a aunque, en algunos casos, no fue posible o los datalogger dieron error. En las figuras 18 y 19 se presentan las mediciones de T^a y HR respectivamente, junto con los valores máximos, mínimos y la oscilación absoluta.

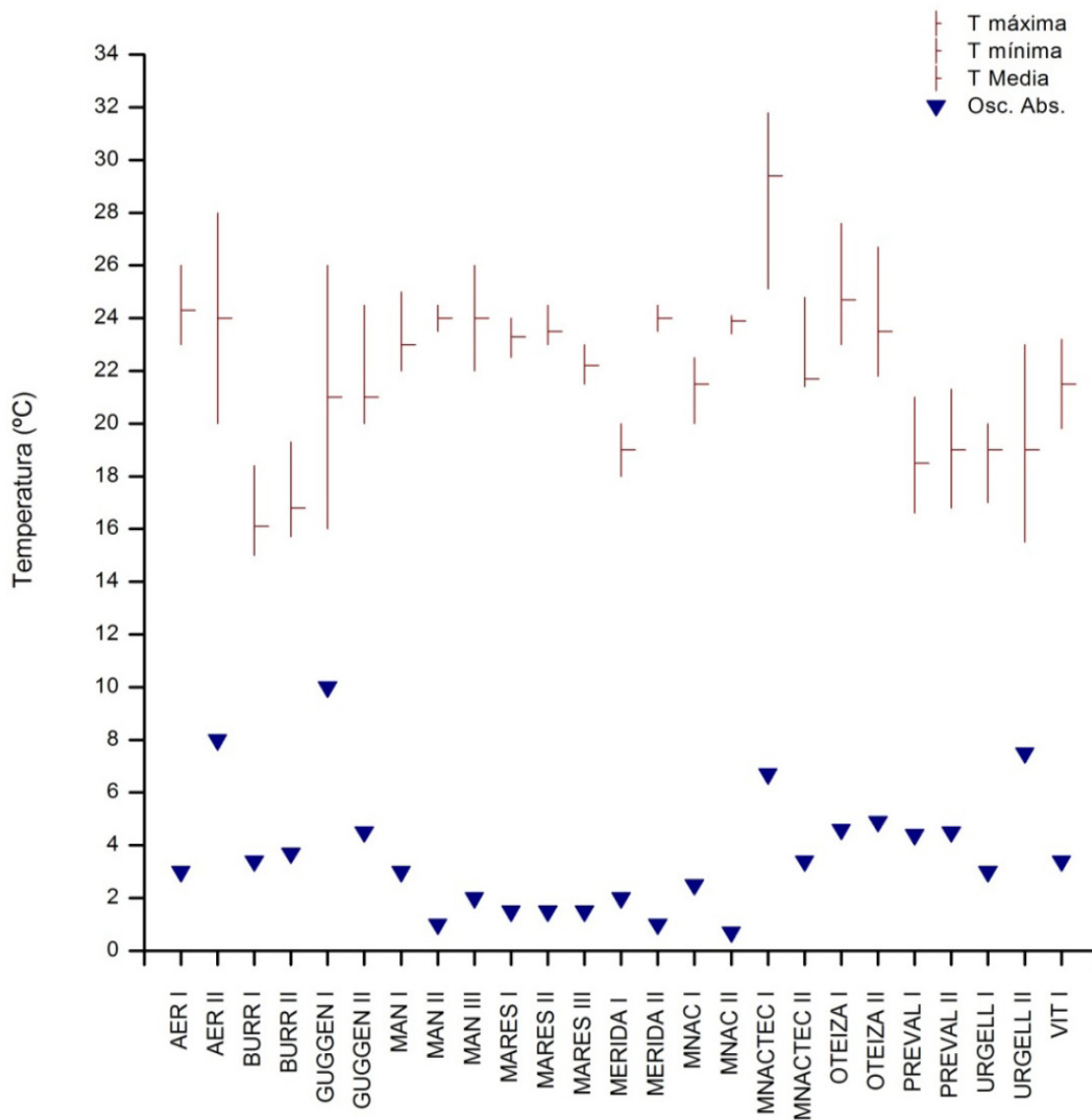


Figura 18: Valores máximos, mínimos y oscilación absoluta de la Tª medida en museos.

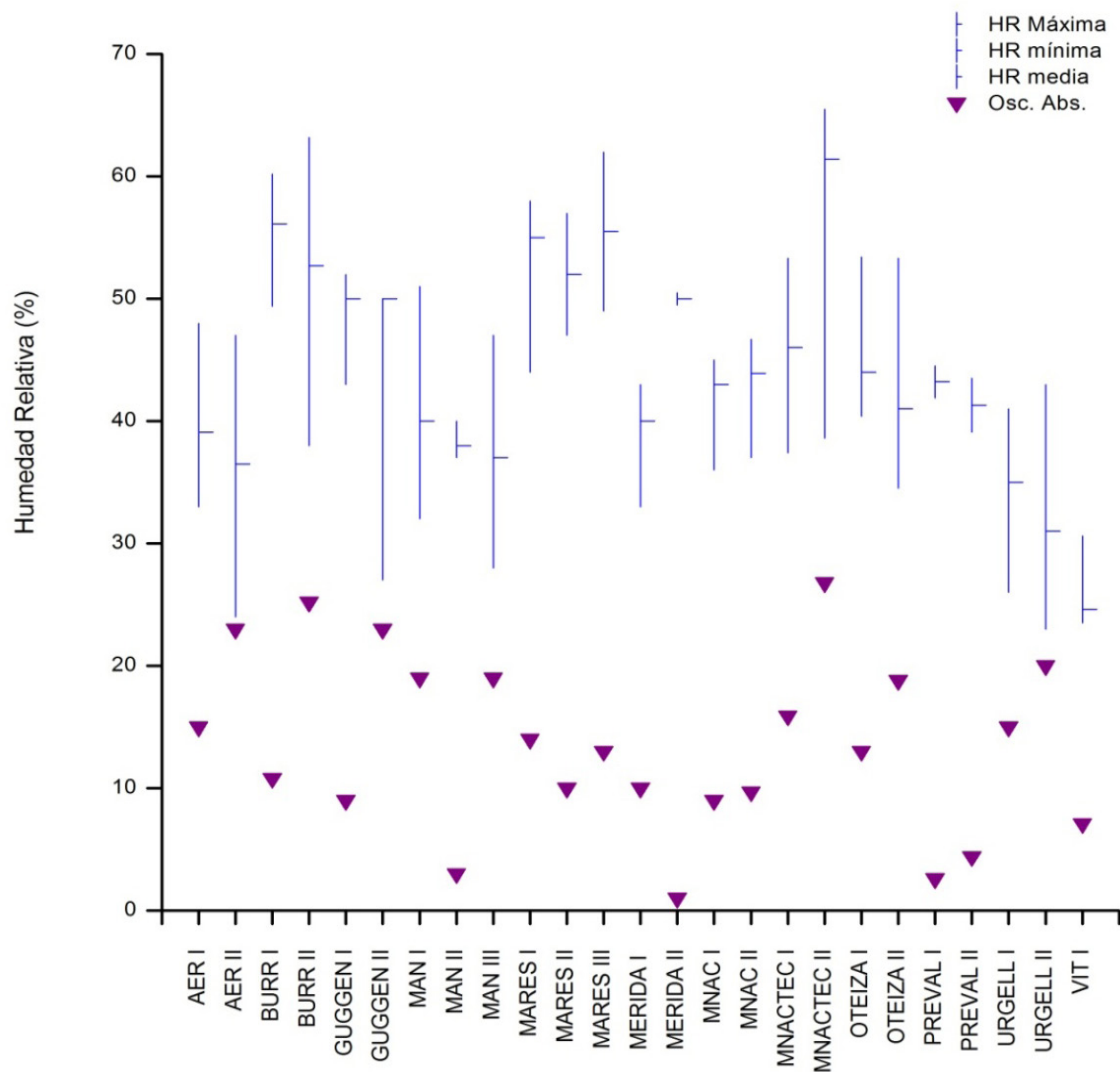


Figura 19: Valores máximos, mínimos y oscilación absoluta de la HR medida en museos.

Observando las figuras 18 y 19 se puede ver una mayor dispersión de resultados en el caso de la HR que en el de la T^a . Las máximas de T^a se corresponden con las medidas en el MNACTEC y AER, mientras que las de HR son MNACTEC y BURR; y las mínimas de T^a se registran en BURR y URGELL, mientras que en HR son en URGELL y AER.

Este dato es bastante preocupante, sobre todo para el caso que nos ocupa: los materiales del patrimonio metálico, ya que no es tanto la T^a sino la HR la que va a tener un papel principal en la degradación del mismo y en su efecto sinérgico sobre los contaminantes, ventilación y corrosividad ambiental [75, 180, 193]. El mantenimiento de una HR por debajo del 50% es una de las medidas estándar para la conservación de las colecciones metálicas en los museos (incluso por debajo del 40%) [83]. Analizando la figura 19 se puede observar cómo, en algunos casos, la media de HR está por encima de ese 50% pero, por el contrario, en la mayoría de ellos se alcanzan máximas por encima de ese porcentaje.

La variación de la HR y T^a pueden deberse al cambio de T^a exterior, a la poca amortiguación de los materiales que componen la vitrina y mayor conductividad, a la radiación directa o al aumento de la temperatura debido a la presencia de fuentes de calor que, con el paso del tiempo, van acumulándolo, la poca efectividad de materiales usados para controlar la HR dentro de la vitrina, etc. [257]

El dato de oscilación absoluta puede influir en el ámbito de los metales por el riesgo de degradación por estrés físico (dilatación térmica), como por el efecto sinérgico con otros factores ambientales. Además, están establecidos unos límites en cuanto a la oscilación del 2°C para

no detectar deterioro en las colecciones [83] y, en nuestro caso, sólo en siete espacios analizados no se llega a ese porcentaje. De hecho, a partir de 5°C de oscilación se plantea como un riesgo para la conservación y, en los casos analizados, son la mayoría. En el caso de los metales es especialmente preocupante una oscilación de 10°C puesto que puede provocar condensaciones y, por ende, corrosión [258].

Es por tanto la HR uno de los factores más importantes a tener en cuenta en el patrimonio metálico puesto que afectará sinérgicamente con los COV analizados, ya que a mayor HR y en presencia de estos contaminantes, la velocidad de corrosión aumenta según se ha publicado en diversos artículos [39, 44, 46, 100, 177]. Sobre la corrosividad se discutirá en el siguiente capítulo.

Otra de las problemáticas que se nos han planteado es que, en condiciones con una alta HR y con factores catalizadores como el O₃ o grupos peróxido, el formaldehído puede oxidarse en la superficie del KOH dando lugar al ácido fórmico y, por tanto, detectar ese porcentaje como ácido en vez de como formaldehído [94]. Lo mismo sucede con el acetadehído que puede dar lugar al ácido acético [95]. También en el caso de la glicerina o el etilenglicol dimetil éter podrían dar lugar a la formación de ácidos carboxílicos, dependiendo de los parámetros climáticos (T^a, HR, pH) [5, 96]. Así que, ese pequeño porcentaje de error habrá que tenerlo en cuenta en los casos de los museos con una alta HR.

2.4. Tiras Danchek®

Estas tiras, como se ha explicado en la metodología, funcionan reaccionando con el pH del medio donde se encuentre, variando su color desde un azul (donde se presume que no hay acidez) hasta un color amarillo (cuando hay acidez). Tras su exposición y comparación con el patrón dado por el fabricante (imagen 13), se presentan los resultados en la tabla 12, donde se puede observar una buena correlación con los museos y vitrinas que han dado unas altas concentraciones de ácido acético y fórmico, como el Museo de América, Fundación-Museo Jorge Oteiza o el Museo de Prehistoria de Valencia. En los casos con concentraciones por debajo de 200 ppb el pH marcado suele ser en torno a 5,5.

Es por ello que, a priori, se plantean como una herramienta bastante práctica para detectar la acidez ambiental con la desventaja de que no discriminamos qué tipo de ácido es y, obviamente, desconocemos su concentración.



Imagen 13: Tira Danchek® expuesta en la vitrina I del museo de América (escultura de cera).

Tabla 12: Resultados de pH para las Tiras Dancheck® en los espacios analizados.

Museo	Espacio	PH
Museo de América	AMER I	~ 4,8
	AMER II	~ 4,8
Museo Arqueológico de Burriana	BURR I	~ 5
	BURR II	~ 5
Museo Guggenheim	GUGGEN I	~ 5
	GUGGEN II	~ 5,5
Museo Arqueológico Nacional	MAN I	~ 5
	MAN II	~ 4,8
	MAN III	~ 5,5
Museo Nacional de Arte Romano de Mérida	MERIDA I	~ 6
	MERIDA II	~ 5
MNACTEC	MNACTEC I	~ 5
	MNACTEC II	~ 6
Museo Oteiza	OTEIZA I	~ 5,5
	OTEIZA II	< 4
Museo de Prehistoria y Arqueología de Valencia	PREVAL I	~ 5
	PREVAL II	< 4
Museo Nacional del Traje	TRAJE I	~ 5
	TRAJE II	~ 5
URGELL	URGELL I	~ 5
	URGELL II	~ 5
Diputación foral de Álava	VIT I	~ 5

3. Conclusiones

Podemos concluir este capítulo afirmando que hay presencia de ácido acético y fórmico en los museos españoles que se han estudiado en este trabajo y que, en algunos de los casos, parecen plantear un riesgo para el patrimonio metálico que albergan porque se han podido constatar signos de corrosión en algunas de las piezas (p.ej. en el bocado del caballo de la escultura ecuestre del Museo de América, la escultura de Gargallo o la de Mustieles). Esta relación entre contaminación-corrosión o degradación del patrimonio, que es la corrosividad a la que ya se ha hecho referencia en la introducción de este trabajo, es algo que se investigará en el siguiente capítulo para poder concluir si realmente esa corrosión se debe a la presencia de este tipo de COV.

Las dos causas principales de emisiones de ácido acético y fórmico pueden ser las emanaciones de las vitrinas y de sus materiales (tabla III) porque se ha podido observar una correlación clara entre las altas concentraciones de ácido fórmico y la presencia de DM como material de fabricación de las vitrinas de las salas de exhibición y, con respecto al ácido acético, también se ha establecido un vínculo claro entre el uso de la madera, ya sea como material principal de la estructura o como embellecedor de las vitrinas, así como el uso de adhesivos. Eso es algo que se tratará de esclarecer en el capítulo IV.

También han de considerarse las propias emisiones de los materiales que componen el patrimonio como es el caso de la escultura de Gargallo en el MNAC o la de Mustieles en la Diputación de Navarra. Esto se debe a que ambas esculturas tienen un alma de madera y un revestimiento de plomo que ha provocado la degradación del mismo debido a las emisiones de COV de la misma madera. De hecho, el Gargallo fue objeto de varios análisis como consecuencia de la preocupación en su estado de conservación [259].

Con respecto a los límites planteados en la literatura y teniendo en cuenta los resultados de las exposiciones quinta y sexta se puede concluir que, tanto para el ácido acético como para el fórmico se superan los límites sugeridos para los materiales sensibles (<5 ppb). En el caso del ácido fórmico, en la mayoría de los museos se superan también los límites sugeridos para las colecciones en general (5-20 ppb) pero, para el acético, estos límites son más altos (40-280 ppb) por lo que la mayor parte de los museos entrarían dentro de este rango [227]. Solamente en los casos de AMER I, MARES II, MNAC I, OTEIZA II, PREVAL I y PREVAL II se superarían, pudiendo establecerse como muy altos en estos tres últimos casos.

En el caso de los límites establecidos en la literatura como NOAEL para el Cu y el Pb [39], y teniendo en cuenta que en ninguno de los museos se llega a alcanzar un 75% de HR (figura 19), en el caso del Cu no se llega a superar el límite de 3000 ppb para el fórmico ni los 5000 ppb para el acético (concentración a la que se detectan cambios en el parámetro L^* de los análisis mediante colorimetría), o 50000 ppb de límite sugerido para el análisis gravimétrico. Por otra parte, para el Pb, sí que se superarían en la mayoría de los casos esos límites de 100 ppb, tanto para el ácido acético como para el fórmico. De esto se deduce que las concentraciones que se han analizado en los museos con los que se ha colaborado (especialmente el Museo de Prehistoria de Valencia y la Fundación-Museo Jorge Oteiza que tienen unas concentraciones por encima de 800 ppb) a priori, podría plantear problemas en las colecciones con presencia de objetos en plomo. Algo que, como se ha observado en el caso del Museo de Prehistoria, la Fundación-Museo Jorge Oteiza o el bocado de la escultura del Museo de América, ya ha sucedido.

En cuanto al ámbito cuantitativo y refiriéndonos a la metodología usada, los tubos de Palmes han demostrado ser un método práctico para el análisis de ácido acético y fórmico en los museos, pero la metodología descrita en el artículo de Gibson et al. [213] ha presentado varias problemáticas: la primera la repetibilidad de los resultados, ya que daban concentraciones bastante variables, especialmente en el caso del ácido acético (sobre todo comparándolas con la bibliografía consultada [57, 260] y muy altas para el ácido fórmico, incluso muy por encima de los niveles recomendados [103, 201, 202]. Los ensayos efectuados en laboratorio permitieron comprobar el error en los resultados anteriores debidos, principalmente, a la degradación de la celulosa de los filtros, y se implementó la mejora de la metodología mediante

el uso de de filtros de acero inoxidable. Además se cambió la disolución introduciendo el etilenglicol dimetil éter en lugar de la glicerina que, aparentemente, también se degradaba.

Con respecto a las tiras de acidez Danchek® existe una buena correlación entre las concentraciones de ácido acético y fórmico analizadas en las vitrinas con los niveles aportados por la carta de color con el pH. En este sentido, a pesar de que no es un método muy sensible y el pH está en relación con las colecciones fílmicas, sí que permite observar de una manera aproximada y, sobre todo, práctica la presencia de acidez ambiental dentro de un contexto museístico con poco presupuesto.

Con respecto a los resultados de HR y T, los primeros muestran una mayor dispersión y alcanzan unos máximos cercanos al 70%, dato bastante preocupante porque la HR tiene un papel fundamental en la corrosión del patrimonio metálico y en su efecto sinérgico sobre los contaminantes. Lo mismo sucede con la temperatura, alcanzando oscilaciones por encima de los 2°C establecidos como recomendación, en casi todos los museos.

Estrategias de conservación preventiva como la simple ventilación o aumento del intercambio de aire de las vitrinas contribuyen a disminuir la concentración de COV en el interior de las mismas, tal y como se ha observado con los ejemplos del Museo de Prehistoria de Valencia y la Fundación-Museo Jorge Oteiza en la figura 18.

Resulta por tanto fundamental continuar con la investigación y establecer esas correlaciones entre la presencia de COV y la corrosividad del patrimonio metálico, así como dilucidar el origen de las emisiones de esos contaminantes para poder implementar estrategias de conservación preventiva.

Capítulo II: Mediciones de la corrosividad ambiental en museos y exposiciones en España

1. Procedimiento experimental

1.1. Introducción a la metodología experimental

En este segundo apartado se va a estudiar la corrosividad de los ambientes analizados en el primer bloque de la investigación, por lo que parte la primera parte de la metodología relacionada con la selección de los museos, creación de la base de datos, medición simultánea de los parámetros de HR y T^a van a ser los mismos.

En este caso se tienen que definir varios parámetros que se van a tener en cuenta para evaluar la corrosividad:

- » Cualitativos, como la apariencia o estética, ya que es uno de los aspectos principales a valorar en el ámbito de los bienes culturales. La correcta lectura de éstos y su interpretación dependen directamente de su estado de conservación y en el caso del patrimonio metálico, uno de los signos inequívocos de deterioro es la corrosión o empañamiento de la superficie.
- » Cuantitativos, como la velocidad de corrosión, que es la velocidad a la que un metal se deteriora en un ambiente específico y se expresa en términos de tiempo y está íntimamente relacionado con el aumento o pérdida de masa del metal [76, 261]. La función de dosis-respuesta, que relaciona la dosis de contaminantes, es decir, la concentración y/o deposición, con la velocidad de corrosión. Y también la función de daño físico, relacionado con la velocidad de corrosión del material (consecuencia de la dosis-respuesta), y el mantenimiento del material. Para este caso habría que especificar los protocolos y las necesidades específicas de cada caso.

De manera resumida, la metodología seguida en este capítulo ha consistido en la exposición de probetas de Cu y Pb en los mismos espacios o vitrinas donde se han analizado las concentraciones de ácido acético y fórmico (capítulo anterior). Posteriormente se han analizado las probetas mediante ensayos gravimétricos, electroquímicos (reducción potenciodinámica y galvanostática), XRD y colorimetría. En algunos casos se pudo analizar los productos de corrosión presentes en las piezas de patrimonio metálico deterioradas dentro de las vitrinas analizadas. La discusión y conclusiones obtenidas tras estos análisis han servido de base para la elaboración de los ensayos del siguiente capítulo.

1.2. Probetas de Pb y Cu

La metodología seguida se basa en el test de Oddy, es decir, en el uso de Cu y Pb como probetas metálicas que van a medir la corrosividad pero, al contrario que el test original, no se va a usar Ag y las condiciones ambientales que se usan son las de las mismas vitrinas [76, 132].

Existe también la norma ISO 11844 (Corrosión de metales y aleaciones. Clasificación de la baja corrosividad de las atmósferas de interior) a la que ya hemos hecho referencia y que establece los metales en 4: acero, zinc, cobre y plata y que han de estar expuestos al menos un año [76]. Cada uno de estos metales es susceptible a ciertos contaminantes. Por ejemplo, en ambientes de interior el zinc es sensible a los compuestos orgánicos, al SO₂, NO₂ y O₃, el Cu al SO₂, H₂S, NO₂ y O₃, la plata al H₂S y el acero al SO₂. Por otro lado, especifica que la Ag es insensible a los ácidos orgánicos pero dice lo mismo para el caso del Pb ("relativamente insensible"), cuando está probada su elevada reactividad con este tipo de contaminantes [38, 40, 41, 180, 224]. Como ya se ha mencionado en la introducción, esta norma presenta el inconveniente en su aplicación a museos tanto el tiempo de exposición como el uso de metales que no son especialmente sensibles a los COV como el Pb. Por otra parte, el test de

Oddy tampoco se puede efectuar in situ puesto que implica el calentamiento de las muestras a 60°C y en un contenedor con una HR alta.

El uso de probetas de Pb ha demostrado ser un método eficaz para analizar la corrosividad ambiental en interiores básicamente por dos razones: es un metal muy sensible a los contaminantes atmosféricos (incluyendo a los ácidos orgánicos) y los primeros indicios de corrosión se pueden apreciar en poco tiempo, dependiendo de la concentración de los contaminantes [41, 189, 262]. El Cu también es sensible a los ácidos orgánicos como se ha podido comprobar en numerosas publicaciones [38, 40, 100, 180], por lo que ambos metales cumplen con las exigencias que se plantean en los museos a la hora de usarlos como dosímetros [48].

Por ello, los metales que se han elegido para este estudio son Pb y Cu, con la siguiente composición analizada mediante viruta: contenido mínimo del 99,96 % en el caso del Pb (norma UNE 37201-89 “Plomo. Designación y composición” y Espectroscopía de Absorción Atómica de Llama) y 99,96% también para el Cu (Espectrometría de Emisión Óptica por Chispa).

Las dimensiones de las probetas han sido de 5 x 2 cm, con 0,1 cm de grosor en el caso del Cu y 0,2 cm en el del Pb. Las probetas de Cu se prepararon mediante abrasión con papel de carburo de silicio con un grano de 350, 600 y 1200, aclarándose con agua desionizada en baño de ultrasonidos y se desengrasaron con acetona. Las probetas de Pb se prepararon también mediante abrasión pero bajo chorro continuo de agua con papel de carburo de silicio con un grano de 600 y 1200, aclarándose con agua desionizada y desengrasándose por último con acetona. En este último caso el baño de ultrasonidos está desaconsejado ya que puede provocar corrosión por cavitación.

Hay una diferencia con respecto a las normas ISO y al test de Oddy (incluido el “3 en 1”) puesto que se recomienda, en el caso de la norma ISO 118444, que las probetas metálicas sean de unas dimensiones de 1 x 5 cm (aunque se dice que pueden ser mayores si se pueden pesar con precisión) y, en el caso del test de Oddy, son de 1 x 3,5 cm. Es este caso hemos elegido cortar las probetas metálicas en unas dimensiones de 2 x 5 cm para poder analizarlas mediante técnicas electroquímicas, ya que el diámetro de la celda es de 1,83 cm y, además, se quería evitar que pudiese intervenir la corrosión de bordes y no se pudiera discriminar este fenómeno de los procesos de corrosión provocados por el efecto directo de los contaminantes.

La metodología que se siguió en los museos fue la colocación de dos probetas de Cu y Pb en cada una de las vitrinas o espacios seleccionados con anterioridad, sobre soportes de metacrilato que también se han fabricado ex profeso como en el caso de los que se han usado para exponer los tubos de Palmes (imagen 14). Estos soportes sirven para que no se produzca la condensación a la que hemos hecho referencia puesto que deja que el aire circule entre el metal y la zona de apoyo del metacrilato con la superficie y, a la vez, poder valorar las diferencias entre anverso y reverso por la deposición de partículas, contaminantes y polvo. El tiempo de exposición fue de 8 semanas⁶⁸, es decir, el doble de exposición del test de Oddy o del “3 en 1”, teniendo en cuenta que las condiciones de las vitrinas no se van a alterar y no se trata de un test acelerado. Se mantuvo un blanco de cada metal en un desecador con gel de sílice durante todo el tiempo de exposición en los museos, manteniéndose una HR controlada, y sirviendo como referencia para todos los ensayos realizados.

Todas las probetas se marcaron mediante estampación, identificándose de esta forma con las siglas del museo y vitrina (tabla 13). Es decir, se puso en cada probeta la sigla del museo más un número del 1 al 4 en cada metal (6 en el caso del MAN) Antes de mandarse a los museos se pesaron para poder comparar las medidas gravimétricas. Tras la exposición las probetas metálicas (tanto las expuestas en los museos como los blancos) se analizaron mediante ensayos gravimétricos, electroquímicos, XRD (cuando la cantidad de productos de corrosión lo permitieron) y espectroscopía Raman. Los resultados aparecerán denominados como la nomenclatura más el número de la vitrina para diferenciar por espacios, tal y como se muestra en la tabla 13. Así los resultados de las probetas de Cu AER1 y AER2, colocadas en la misma vitrina, aparecerán en los resultados como AER I puesto que cada probeta se analizó

68 Aproximadamente, dependiendo de la disponibilidad del museo para retirar las probetas de las vitrinas (normalmente aprovechaban los días de cierre del mismo).

por técnicas diferentes. Manteniendo una nomenclatura unificada con respecto al capítulo anterior y el siguiente se podrán contrastar más fácilmente los resultados.

Tabla 13: Nomenclatura de las probetas expuestas en cada uno de los museos.

Museo	VIT I		VIT II		VIT III	
	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb
Museo de Aeronáutica y Astronáutica	AER1	AER1	AER3	AER3		
	AER2	AER2	AER4	AER4		
	AER I		AER II			
Museo de América	AMER1	AMER1	AMER3	AMER3		
	AMER2	AMER2	AMER4	AMER4		
	AMER I		AMER II			
Museo Arqueológico Nacional	MAN1	MAN1	MAN3	MAN3	MAN5	MAN5
	MAN2	MAN2	MAN4	MAN4	MAN6	MAN6
	MAN I		MAN II		MAN II	
Museu Nacional d'Art de Catalunya	MNAC1	MNAC1	MNAC3	MNAC3		
	MNAC2	MNAC2	MNAC4	MNAC4		
	MNAC I		MNAC II			
Museo Arqueológico de Burriana	BURR1	BURR1	BURR3	BURR3		
	BURR2	BURR2	BURR4	BURR4		
	BURR I		BURR II			
Museu de la Ciència i de la Tècnica de Catalunya	MNACTEC1	MNACTEC1	MNACTEC3	MNACTEC3		
	MNACTEC2	MNACTEC2	MNACTEC4	MNACTEC4		
	MNACTEC I		MNACTEC II			
Museo Nacional de Ciencia y Tecnología	MUNCYT1	MUNCYT1	MUNCYT3	MUNCYT3		
	MUNCYT2	MUNCYT2	MUNCYT4	MUNCYT4		
	MUNCYT I		MUNCYT II			
Museo Guggenheim	GUGGEN1	GUGGEN1	GUGGEN3	GUGGEN3		
	GUGGEN2	GUGGEN2	GUGGEN4	GUGGEN4		
	GUGGEN I		GUGGEN II			
Museo Oteiza	OTEIZA1	OTEIZA1	OTEIZA3	OTEIZA3		
	OTEIZA2	OTEIZA2	OTEIZA4	OTEIZA4		
	OTEIZA I		OTEIZA II			
Museu de Prehistòria de València	PREVAL1	PREVAL1	PREVAL3	PREVAL3		
	PREVAL2	PREVAL2	PREVAL4	PREVAL4		
	PREVAL I		PREVAL II			
Museo de Bellas Artes de Sevilla	SEV1	SEV1	SEV3	SEV3		
	SEV2	SEV2	SEV4	SEV4		
	SEV I		SEV II			
Museo del Traje	TRAJE1	TRAJE1	TRAJE3	TRAJE3		
	TRAJE2	TRAJE2	TRAJE4	TRAJE4		
	TRAJE I		TRAJE II			
Museu Comarcal de l'Urgell-Tàrraga	URGELL1	URGELL1	URGELL3	URGELL3		
	URGELL2	URGELL2	URGELL4	URGELL4		
	URGELL I		URGELL II			
Museo (Diputación foral de Álava)	VIT1	VIT1				
	VIT2	VIT2				
	VIT I					

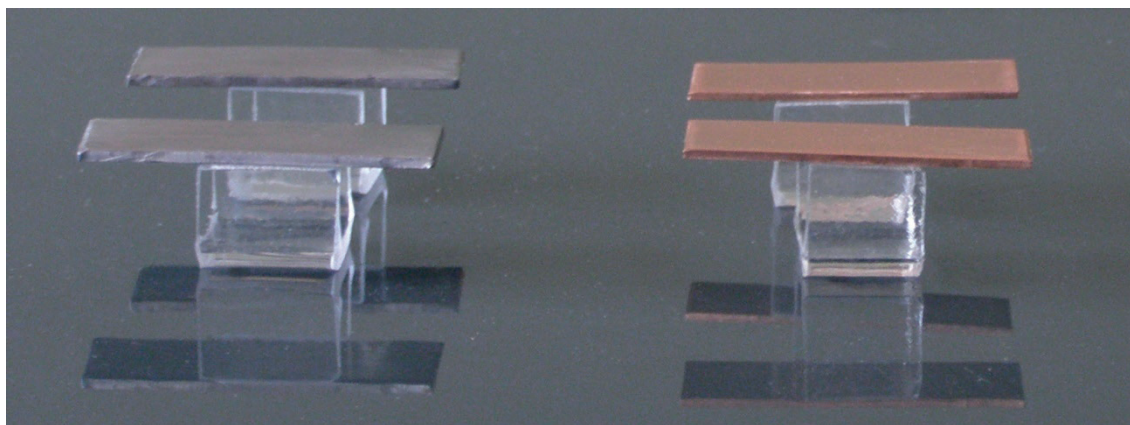


Imagen 14: Disposición de las probetas metálicas con el soporte de metacrilato.

1.3. Ensayos gravimétricos

Como ya se ha mencionado, las probetas de Cu y Pb se pesaron antes de mandarse a los museos y después de exponerse, una vez que se recibían de vuelta. La balanza utilizada fue analítica digital, marca Mettler (modelo AJ150, precisión de $\pm 0,1$ mg).

Mediante estos ensayos se obtiene la velocidad de corrosión, pudiendo clasificar a partir de ella la corrosividad y calcular la función dosis-respuesta, poniendo en relación estos resultados con los de la concentración de contaminantes y HR del capítulo anterior.

Para determinar las velocidades de corrosión se ha seguido la norma ASTM G1-03, pesando las probetas tras la eliminación de los productos de corrosión por decapado químico. Para el decapado, el Cu se sumerge en una disolución de H_2SO_4 al 10% a una temperatura de 20-25°C y el Pb en una de ácido acético al 1% en ebullición a distintos tiempos [261]. La velocidad de corrosión se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$V_{mmy} = \frac{K \times M}{A \times T \times D} \quad [\text{Ec. 31}]$$

Siendo V_{mmy} la velocidad de corrosión (mm/año), K una constante de $8,76 \times 10^4$, M la pérdida de masa (g), A el área de la probeta (cm^2), T el tiempo real de exposición en las vitrinas de los museos (h) y D la densidad del material (g/cm^3).

La clasificación de la corrosividad de la atmósfera se ha realizado aplicando la norma UNE-EN ISO 11844, en donde se puede aplicar el incremento o diferencia de masa [76]. En nuestro caso hemos calculado tanto la diferencia de aumento de masa (ΔM) como su velocidad:

$$\Delta M r_{mi} = \frac{(m_{ae} - m_{be})}{A \cdot t} \quad [\text{Ec. 32}]$$

Siendo r_{mi} la velocidad de aumento de masa ($mg/m^2 \cdot a$), m_{ae} la diferencia de masa de la probeta de ensayo con respecto a la de referencia después de la exposición (mg), m_{be} la diferencia de masa de la probeta de ensayo con respecto a la de referencia antes de la exposición (mg), A el área de la superficie (m^2) y t el tiempo de exposición (años).

Hay una diferencia con respecto a los patrones de referencia usados en la norma ISO mencionada puesto que en ésta usan una probeta de acero inoxidable del mismo peso que la probeta que vaya a exponerse. En nuestro caso se ha considerado como patrón de referencia o blanco las mismas probetas antes de la exposición.

La velocidad de corrosión de metales y aleaciones expuestas a la atmósfera no es homogénea ni constante en el tiempo. Para la mayoría de los metales, disminuye con el tiempo de

exposición debido a la acumulación de productos de corrosión en las superficies, actuando como capa protectora. En este caso, se pueden realizar las clasificaciones de corrosividad de acuerdo a la norma ISO 9223. Pero los rangos establecidos en esta norma son demasiado amplios, por lo que es necesario subdividir las categorías de corrosividad tal y como hacer la norma ISO 11844, en IC1 muy baja, IC2 baja, IC3 moderada, IC4 alta y IC5 muy alta (tabla 14).

Tabla 14: Determinación de la corrosividad por la norma UNE-EN ISO 11844 para el caso del cobre[76].

Categoría de la corrosividad		Velocidad de la corrosión $\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$	
		Cobre por pérdida de masa (r_{corr})	Cobre por ganancia de masa (r_{mi})
IC1	Muy baja	$r_{\text{corr}} \leq 50$	$r_{\text{mi}} \leq 25$
IC2	Baja	$50 < r_{\text{corr}} \leq 200$	$25 < r_{\text{mi}} \leq 100$
IC3	Moderada	$200 < r_{\text{corr}} \leq 900$	$100 < r_{\text{mi}} \leq 450$
IC4	Alta	$900 < r_{\text{corr}} \leq 2000$	$450 < r_{\text{mi}} \leq 1000$
IC5	Muy alta	$2000 < r_{\text{corr}} \leq 5000$	$1000 < r_{\text{mi}} \leq 2500$

La dosis se define como la cantidad de un contaminante que es recibida por el objeto, es decir, dependerá de la concentración del contaminante, la velocidad de deposición y el tiempo de exposición. El término “función de dosis-respuesta” se usa normalmente en un sentido más amplio y con “dosis” se refiere a la concentración, asumiendo que hay una relación directa entre la concentración y su reacción con la pieza [28]

Con respecto a la corrosividad existe otro factor a tener en cuenta que es la velocidad de corrosión tolerable (K_{tol}). Este baremo se determinará en función de la información de la que se disponga, naturaleza del material y experiencia en el ámbito de la conservación y restauración, incluyendo un análisis económico que, en el caso del patrimonio, es difícil de evaluar [263, 264]:

$$K_{\text{tol}} = n \cdot K_b \quad [\text{Ec. 33}]$$

Siendo K_{tol} la velocidad de corrosión tolerable, K_b la velocidad de deterioro o de fondo y n un valor establecido previamente y basado en factores técnicos y económicos, incluyendo la vida de los materiales.

Dentro del proyecto CULT-STRAT (Assessment of air pollution effects on cultural heritage-management strategies 2004-2007) se llegaron a establecer distintos índices de n pero, en todos los casos, fue para el patrimonio en el exterior y para ciertos casos seleccionados. De esta forma, se entiende que tanto la variable K_b como la n tendrán que establecerse ex profeso y evaluando todos los factores que se puedan tener en cuenta. Dentro de este trabajo no se ha calculado ya que se han analizados múltiples casos y sobrepasa los objetivos del mismo, pero supone una herramienta bastante útil con vistas a la gestión, conservación y mantenimiento del patrimonio.

Además, se podrían distinguir dos ámbitos con respecto a la K_{tol} : la corrosión tolerable antes de actuar, es decir, de llevar a cabo una restauración o intervención en el objeto, y el tiempo tolerable entre acciones de mantenimiento. Esto último es de gran importancia puesto que toda acción de conservación o restauración sobre un objeto debería de llevar aparejado un plan de conservación preventiva y de mantenimiento.

También se tendrían que tener en cuenta otros factores como los efectos dinámicos o de memoria, en los que, aunque el contaminante se vea reducido, debido a la alta exposición a la que ha estado sometido el bien cultural, seguirá degradándose aún cuanto la concentración de éste sea menor [265].

Teniendo todo esto en cuenta y relacionándolo con los límites y sus respectivas nomenclaturas a los que hicimos referencia en la introducción, este factor sí que tendría en cuenta el estado de conservación de los materiales, esencialmente metálicos, así como los riesgos de degradación futura debido al contexto donde se encuentre, por lo que resultan factores complementarios a la creación de unos límites de concentración de contaminantes, pero realmente importantes y necesarios.

1.4. Análisis mediante técnicas de espectroscopía: Difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman

La espectroscopía, en sus orígenes, estudiaba la descomposición de la luz dando lugar a diferentes espectros para estudiar la estructura de la materia. Ibn al-Haytham (965-1040) fue uno de los pioneros en contribuir a los principios de la óptica, percepción visual y método científico [266, 267], seguido por Athanasius Kircher (1602-1680), Jan Marek Marci (1595-1667), Robert Boyle (1627-1691) y Francesco M. Grimaldi (1618-1663), hasta que Isaac Newton publicó "Opticks" y, dentro de ella, sus experimentos y teoría sobre la dispersión de la luz y descomposición en colores mediante el uso de un prisma [268]. Sin embargo, hasta el s. XIX y el invento del espectroscopio por Joseph Fraunhofer (1787-1826) no se relacionó con la interacción con las diferentes sustancias y, particularmente, con el espectro del sol y sus líneas negras de absorción atómica que, posteriormente, Kirchhoff y Bunsen identificaron como "líneas Fraunhofer" en su honor. Esta interacción de la luz con la materia estaba siendo definida como elástica y provocaba fenómenos ópticos: refracción, reflexión y difracción. Será en el siglo XX cuando se plantee teóricamente la interacción entre los fotones y las moléculas a través de una dispersión inelástica, provocando fenómenos espectroscópicos de absorción, emisión y fluorescencia, por Heisenberg (1901-1976) y Schrödinger (1887-1961) entre otros. Sin embargo, su demostración experimental la llevaron a cabo Sir Chandrasehara Venkata Raman (1888-1970) y K.S. Krishnan (1898-1961) algunos años después, publicándolo en la prestigiosa revista Nature [231].

Actualmente, la espectroscopía se define como la ciencia que estudia el comportamiento de la materia frente a la radiación electromagnética y se puede clasificar según diversos criterios: la naturaleza de los materiales implicados: atómica, molecular, etc.; la región del espectro: rayos X, IR, microondas, UV-VIS; la naturaleza de las transiciones: electrónica de enlace, vibracional, de spin nuclear, etc.; por el paso de la energía de la materia al campo electromagnético o viceversa: de emisión, absorción, etc. (imagen 15). Además, se consideran también las radiaciones con iones (espectroscopía de masas), electrones (espectroscopía de electrones), o con ondas de sonido (acústica) [231].

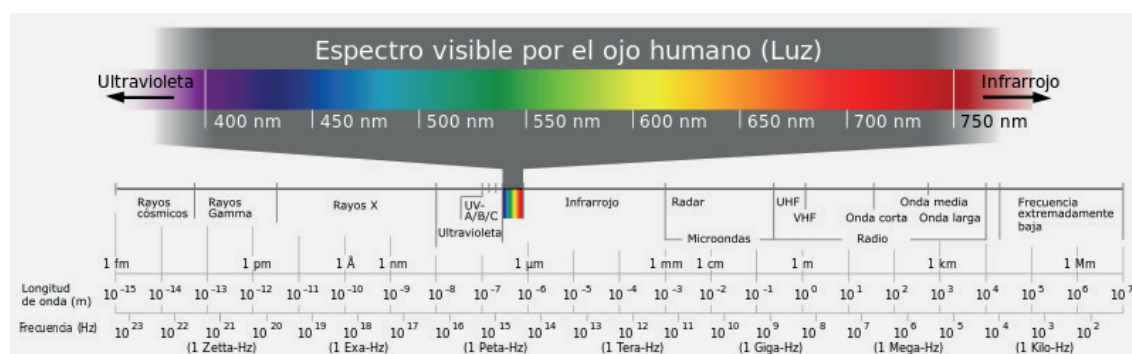


Imagen 15: Espectro electromagnético. Autores: Horst Frank y Jailbird (Wikimedia commons)

La **difracción de rayos X**, por tanto, forma parte de la espectroscopía de rayos X, y se basa en la medida de la difracción de la radiación electromagnética, correspondiente al espectro de rayos X, dando información sobre la composición y estructura de la materia. El descubrimiento de la difracción de la radiación de los rayos X a través del cristal se debe a Max von

Laue (1879-1960), quien demostró con sus experimentos que la estructura del cristal es una red regular y ordenada de átomos.

Posteriormente, William Lawrence Bragg (1890-1971) determinó lo que se conoce como “ley de Bragg” en donde sólo si el ángulo de incidencia de los rayos X cumple la condición de: la interferencia será constructiva y dará lugar a la difracción.

En los casos en los que la cantidad de productos de corrosión sobre las probetas metálicas fue suficiente se analizaron y se caracterizaron por difracción de rayos x (XRD). El difractor-metro utilizado fue D5000 de Bruker, con radiación de Cu. El barrido fue entre 10-100° (2 θ) y con un tamaño de paso de 0,03 y 3 segundos segundos de tiempos de adquisición para obtener los difractogramas.

Los productos de corrosión se recogieron raspando ligeramente la superficie de las muestras de Pb y, en los casos de las obras metálicas expuestas en las vitrinas analizadas, también se analizaron sus productos de corrosión recogiendo los por parte de los restauradores-conser-vadores de los respectivos museos. En el caso de las probetas de Cu no hubo en ningún caso suficientes productos de corrosión como para ser analizadas.

La **espectroscopía Raman**, se caracteriza por analizar la dispersión inelástica. Si la energía que se libera es menor que la que se absorbe, es decir, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, la longitud de onda aumenta y disminuye la frecuencia, dando lugar a la dispersión *Stokes*. Por otro lado, si se libera mayor energía que la que se absorbe, es decir, que la molécula acaba en un nivel energético inferior y, por tanto, disminuye la longitud de onda, aumenta la frecuencia y se denomina dispersión *anti-Stokes*. El espectro que se adquiere suele presentar más de una banda en la zona *Stokes* que tiene un reflejo equivalente en la zona *anti-Stokes*. Los estudios se suelen centrar en la región *Stokes*.

En este caso se analizaron también las probetas de Pb que contaban con suficientes productos de corrosión, sin la necesidad de hacer un raspado superficial y, por tanto, reduciendo el riesgo de contaminación en la muestra. Se utilizó un equipo portátil DeltaNu, con una longitud de onda $\lambda=785\text{ cm}^{-1}$ (Raman de IR-cercano), una potencia máxima del láser de 120 mW y resolución de 8 cm^{-1} . El tiempo de adquisición fue de 5 segundos y se realizaron 10 barridos de cada muestra, con un intervalo de registro entre 2000-200 cm^{-1} .

1.5. Técnicas electroquímicas

Técnicas de análisis como la electroquímica, que es 10^{-6} veces más sensible que la gravimetría [93], ha demostrado ser muy útil y sensible a la hora de medir los efectos de degradación en metales [39, 48, 50, 51, 100, 177, 206, 225, 269, 270].

Los métodos electroquímicos utilizados en el presente estudio fueron, primero, la estabilización en circuito abierto (*open circuit*) durante 30 minutos, a T^a ambiente, realizándose posteriormente voltametrías: primero una reducción potenciodinámica, en el sentido catódico a una velocidad de 1 mV/s, y también se efectuó una reducción galvanostática de las probetas, con una intensidad fijada en 250 μA , con un periodo de muestreo de 0,2 segundos.

Estos análisis se llevaron a cabo con un potenciostato Gamry Reference 600. El electrolito usado fue, en el caso del Cu, una solución de tetraborato de sodio 0,05 M (pH \sim 9), y en el caso del Pb una disolución de acetato de sodio 0,5 M (pH \sim 5)[206, 271]. El área analizada de cada probeta fue de 1,83 cm^2 , usando una celda fabricada ex profeso para este trabajo (imagen 16). Se usó nitrógeno para desairear la disolución y evitar su interacción en los procesos de reducción. El Electrodo de trabajo (E_w) es la misma probeta metálica, el contra-electrodo (E_c) es de acero inoxidable y el de referencia (E_R) de Ag-AgCl (0,3 M) [206]. Todos los potenciales se indican siempre con respecto a esta referencia.

En el caso de la reducción potenciodinámica la reducción de los productos de corrosión da lugar a unos picos en sentido catódico que permiten identificarlos a partir de la bibliografía.

A partir de la reducción galvanostática se calcularon los espesores de las capas de corrosión a partir de la ley de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot n} \quad [\text{Ec. 34}]$$

Donde m es la masa de los productos de corrosión (g), I es la corriente eléctrica (A), t es el tiempo (s), F es la constante de Faraday (96500 C mol), n es el número de valencia de la sustancia como ión (e^-/mol).

Para calcular el espesor de los productos de corrosión se supuso una superficie homogénea y unas pátinas uniformes:

$$e = \frac{m}{A \cdot \rho} \quad [\text{Ec. 35}]$$

Siendo e el espesor (cm), m la masa de los productos de corrosión (g), A el área (cm^2) y ρ la densidad de los productos de corrosión (g/cm^3).

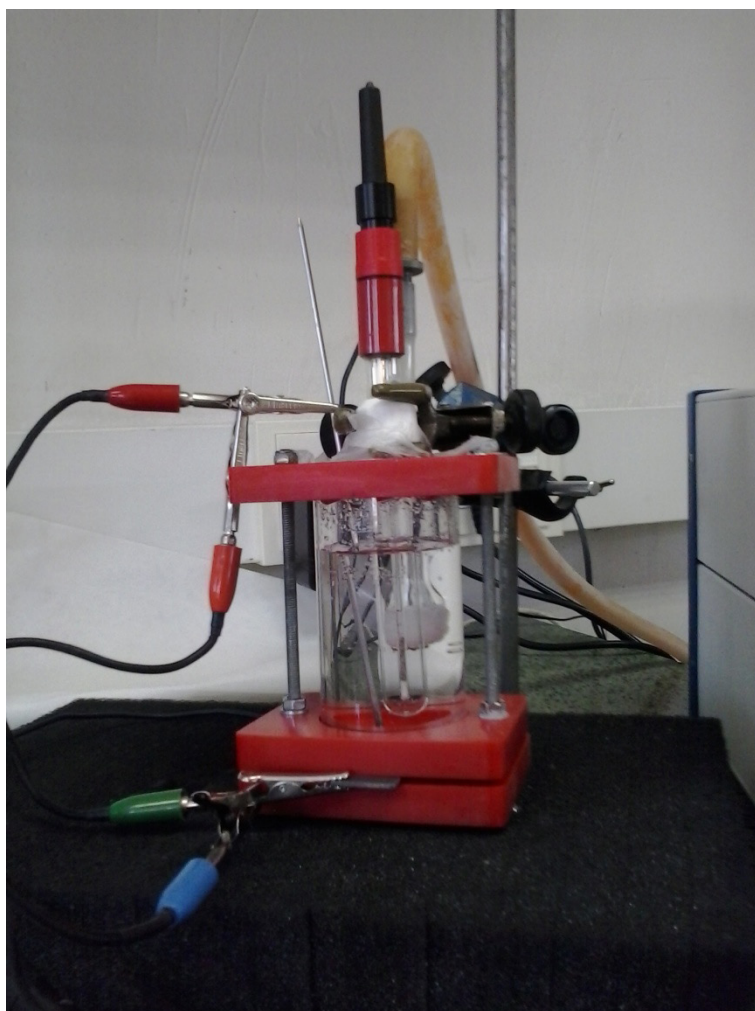


Imagen 16: Celda electroquímica durante el análisis de una probeta de plomo (E_w), con el contraelectrodo de acero inoxidable (E_c), el electrodo de referencia (E_r) y el N para desairear.

1.6. Análisis colorimétrico

Se realizó en todas las probetas de Cu y Pb el estudio del color mediante un espectrofotómetro Konica Minolta 2600d, con un observador a 10° y un iluminante D65 (componente especular incluida). Se usó el sistema CIE $L^*a^*b^*$, donde el color está representado por tres parámetros: L^* luminosidad (de 0-100), a^* la posición en el eje verde-rojo (los valores negativos son verdes y los positivos rojo), y b^* en el eje azul-amarillo (los valores negativos son azules y los positivos amarillos).

La variación del color se expresó mediante las variables ΔL^* , Δa^* , Δb^* , es decir, la diferencia de dichas variables con respecto a los blancos respectivos para cada metal, que se han mantenido en un desecador con un ambiente no contaminado y con la HR controlada.

Se calcularon realizando 3 medidas en cada una de las probetas metálicas y calculando el promedio. Se creó una plantilla para efectuar una medición homogénea en todas las probetas en los mismos puntos (imagen 17). En todos los casos no se observaron diferencias entre el anverso y reverso, por lo que los cálculos corresponden en todos los casos al anverso.

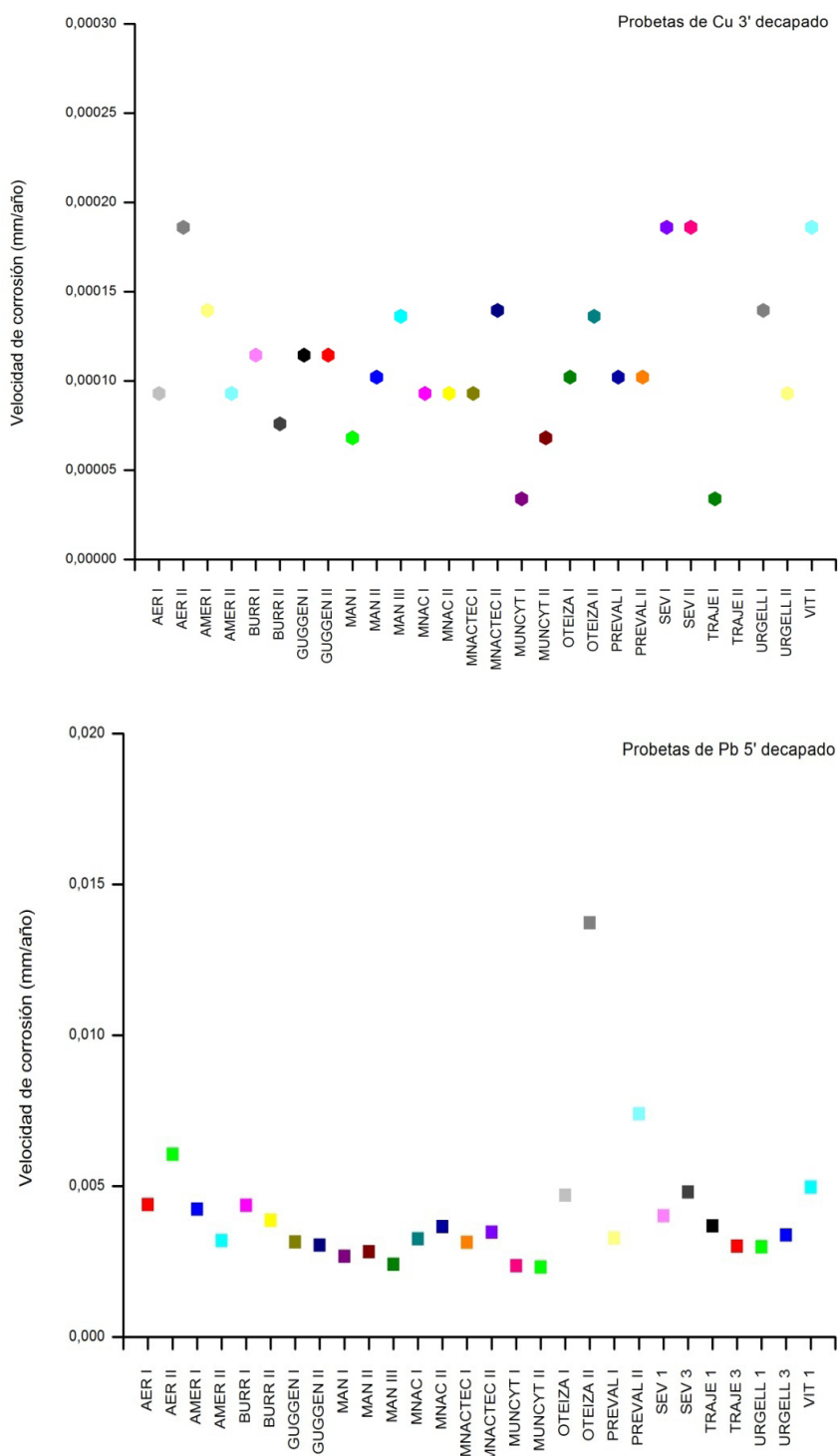


Imagen 17: Medición de probeta de plomo con el espectrofotómetro y usando la plantilla como guía.

2. Resultados y discusión

A) Ensayos gravimétricos

En las figuras 20 y 21 se muestran las velocidades de corrosión (mm/año) para las probetas de cobre y plomo, respectivamente, expuestas durante un periodo aproximado de ocho semanas en los museos seleccionados.

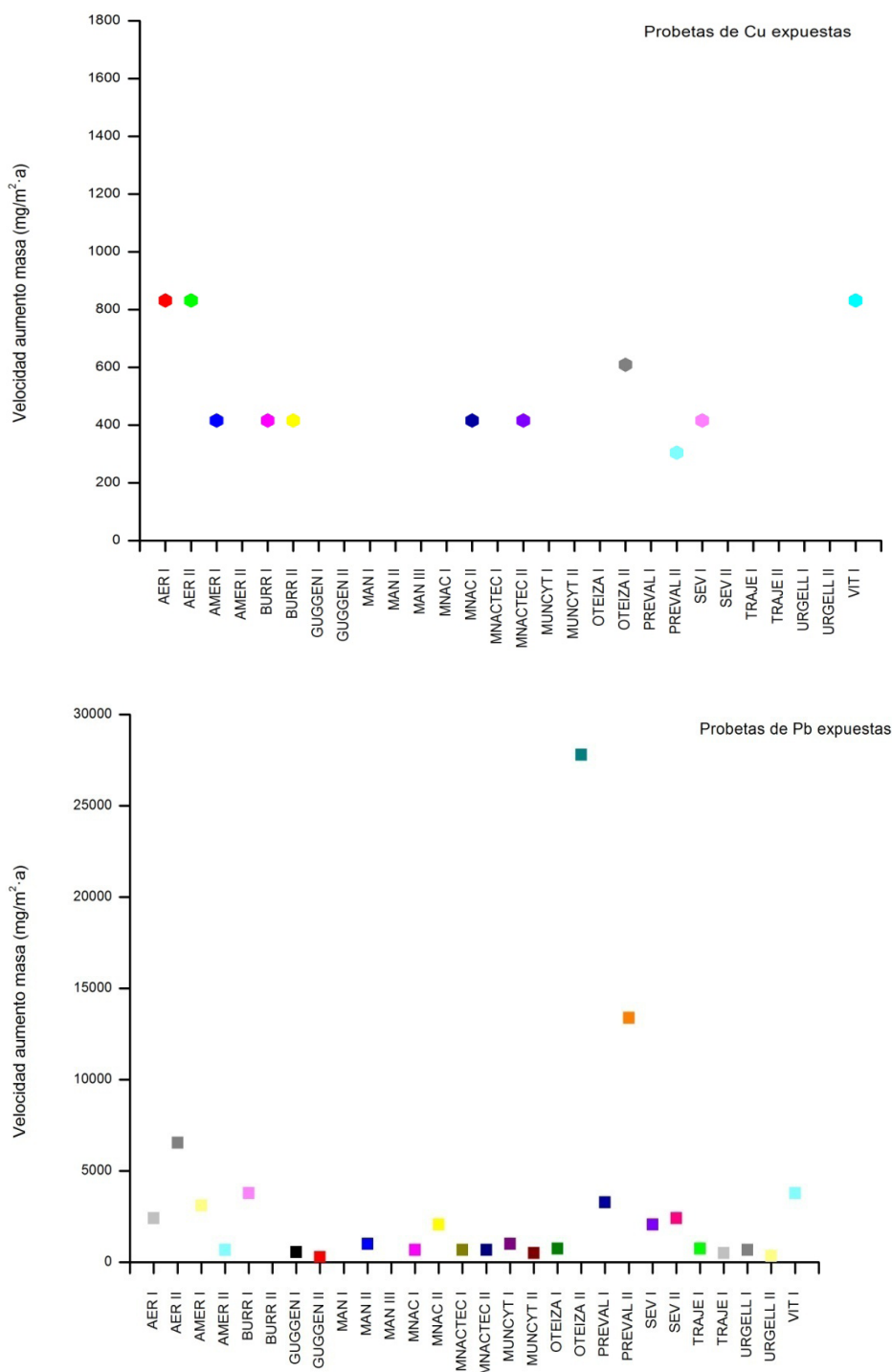


Figuras 20 y 21: Velocidades de corrosión para el Cu y Pb calculadas según la norma ASTM G1.

En el caso del Cu se alcanzan unas velocidades medias de $1,08 \cdot 10^{-4}$ mm/año, apareciendo los resultados concentrados en varios niveles debido a que el tiempo de exposición fue el mismo y a que la pérdida de masa era mínima ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ g), coincidiendo los resultados. Las velocidades de corrosión mayores las alcanzan VIT, SEV y AER ($1,86 \cdot 10^{-4}$ mm/año).

Para el Pb se alcanzan velocidades más altas, obteniendo una media de $4 \cdot 10^{-3}$ mm/año y siendo las probetas expuestas en OTEIZA II ($13 \cdot 10^{-3}$ mm/año) y PREVAL II ($7,4 \cdot 10^{-3}$ mm/año) las que alcanzan velocidades de corrosión mayores.

Las figuras 22 y 23 muestran las velocidades de aumento de masa ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{a}$) tanto para el cobre como el plomo, alcanzando unas velocidades medias de aumento de masa de $210,9 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{a}$ para el Cu y, de nuevo, mayores para el caso del Pb ($2095 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{a}$).



Figuras 22 y 23: Velocidades de aumento de masa según la norma UNE-EN ISO 11844 para las probetas de cobre y plomo expuestas en los distintos museos seleccionados.

Observando las dos figuras (figuras 22 y 23) los máximos para el Cu los alcanzan VIT I y AER con unas velocidades de aumento de masa de $831,9 \text{ mg/m}^2\cdot\text{a}$, y en el caso del Pb tanto PREVAL II como OTEIZA II alcanzan las velocidades más altas ($13391,55 \text{ mg/m}^2\cdot\text{a}$ y $27793,8 \text{ mg/m}^2\cdot\text{a}$ respectivamente).

Teniendo en cuenta las velocidades de aumento de masa de cobre, se pueden dividir en diferentes índices de corrosión según la tabla 15 pero en el caso del Pb no existen índices de corrosividad en la normativa citada puesto que ni si quiera se considera este metal para este tipo de ensayos, como ya se ha mencionado anteriormente.

Tabla 15: Índices de corrosividad según la norma UNE-EN ISO 11844 en los distintos espacios seleccionados en los museos para la exposición de las probetas de cobre (ND: no detectado).

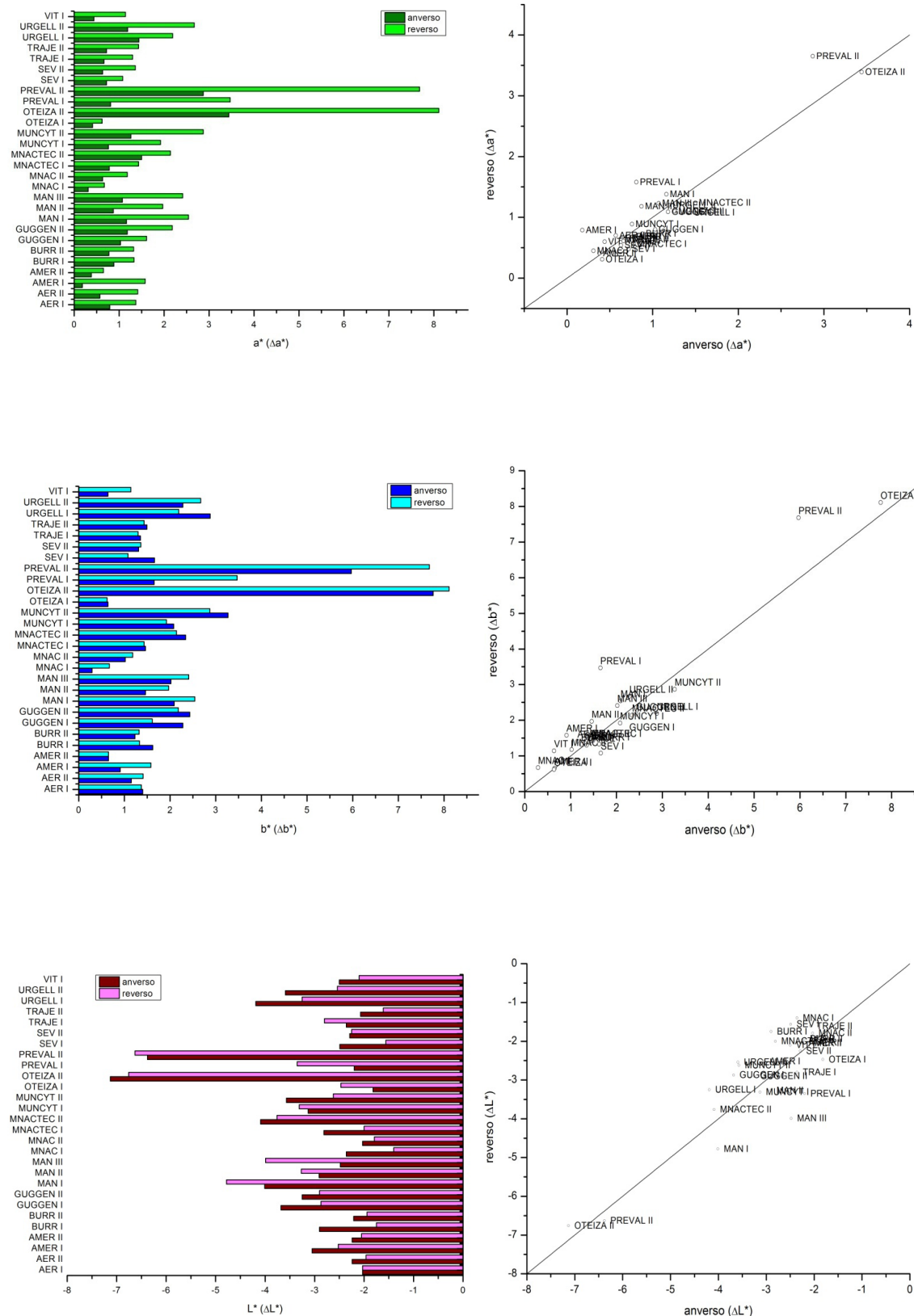
Museo	Vitrinas	Categoría de corrosividad
Museo de Aeronáutica y Astronáutica	AER I	IC4
	AER II	IC4
Museo de América	AMER I	IC3
	AMER II	ND
Museo Arqueológico de Burriana	BURR I	IC3
	BURR II	IC3
Museo Guggenheim	GUGGEN I	ND
	GUGGEN II	ND
Museo Arqueológico Nacional	MAN I	ND
	MAN II	ND
	MAN III	ND
Museu Nacional d'Art de Catalunya	MNAC I	ND
	MNAC II	IC3
Museu de la Ciència i de la Tècnica de Catalunya	MNACTEC I	ND
	MNACTEC II	IC3
Museo Nacional de Ciencia y Tecnología	MUNCYT I	ND
	MUNCYT II	ND
Museo Oteiza	OTEIZA I	ND
	OTEIZA II	IC4
Museu de Prehistòria de València	PREVAL I	ND
	PREVAL II	IC3
Museo de Bellas Artes de Sevilla	SEV I	IC3
	SEV II	ND
Museo del Traje	TRAJE I	ND
	TRAJE II	ND
Museu Comarcal de l'Urgell-Tàrrrega	URGELL I	ND
	URGELL II	ND
Museo de Armería de Álava (Diputación foral de Álava)	VIT I	IC4

Se alcanzan unas velocidades de corrosión máximas para el caso del Cu expuesto en la vitrina del Museo de la Diputación Foral de Álava, en donde se encontraba la escultura de Mustieles, la vitrina de exposición de la Fundación-Museo Jorge Oteiza y en las dos vitrinas que se analizaron en el Museo de Aeronáutica de Madrid, clasificándose las atmósferas como IC4 (corrosividad alta). Mientras que, para el caso del Pb, las máximas se corresponden con la vitrina en exposición de la Fundación-Museo Oteiza y una de las vitrinas del Museo de Prehistoria de Valencia.

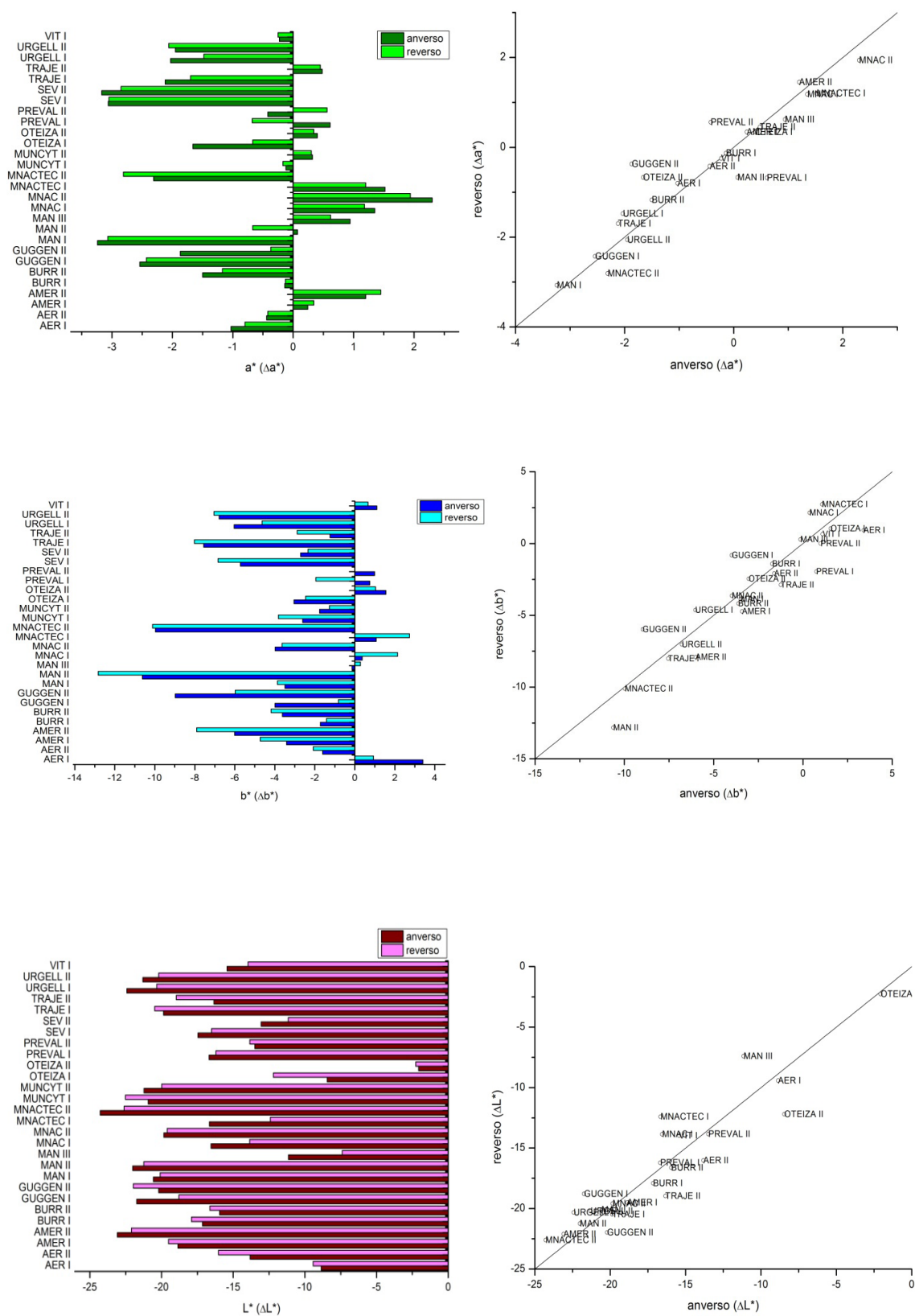
Teniendo en cuenta las velocidades de corrosión calculadas, para el Cu el ambiente más corrosivo sería el de VIT I, AER y SEV utilizando el método ASTM de decapado, mientras que mediante la norma ISO 11844, estarían de nuevo VIT, AER y OTEIZA II. Con respecto al Pb el ambiente más corrosivo sería OTEIZA II utilizando las dos metodologías. El segundo ambiente más corrosivo en el caso del Pb sería PREVAL II. Es por ello que no existe mala correlación entre ambos métodos pero se demuestra que la gravimetría como método de análisis para tiempos cortos (ocho semanas) y ambientes de corrosividad relativamente bajas, no es un método preciso. Especialmente en el caso del cobre ya que, el mismo incremento de peso entraría dentro del error de la balanza y, como se ha visto, la identificación de ambientes de IC1-IC3 resulta errónea. Solamente en el caso de IC4-IC5 puede ser orientativo. De hecho, también habría que tener en cuenta factores como la HR ya que, en el caso del Museo de Aeronáutica, solamente en AER II hay concentraciones de ácido acético y fórmico (~ 200 ppb), siendo en AER I despreciable, pero ambos tienen un IC4. En este caso concreto cabe notar que las máximas y medias más altas de HR las registró AER I.

B) Análisis mediante colorimetría

Se analizaron tanto el anverso como el reverso de las probetas de plomo y cobre expuestas en las zonas seleccionadas, para poder constatar si existían diferencias. Se muestran en las figuras 24-26 las diferencias en *a, *b y *L para el cobre, así como la dispersión de los resultados, y en las 27-29 las del plomo.



Figuras 24-26: Variables en el Cu de ΔL^* , Δa^* y Δb^* comparando anverso y reverso, junto con la dispersión de los resultados.



Figuras 27-29: Variables en el Pb de ΔL^* , Δa^* y Δb^* comparando anverso y reverso, junto con la dispersión de los resultados.

Se comprobó, primeramente, la diferencia de anverso y reverso en los resultados para tener en cuenta la deposición de partículas y la posible influencia en los resultados de corrosividad. Atendiendo primeramente a los resultados del cobre, la diferencia en Δa^* es significativa para las probetas OTEIZA II, PREVAL I, PREVAL II y AMER I (figura 24). Así, se observa una mayor tendencia hacia el rojo en el reverso de estas probetas que en el anverso y, además, de entre todas las probetas son las que tienen el $>\Delta a^*$. Esta tendencia hay que relacionarla con la presencia de Cu_2O o cuprita [49, 50], tal y como se observa también en las gráficas generales de cada una de las variables CIE $\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$ en los museos.

Con respecto al Δb^* las diferencias más altas entre anverso-reverso siguen estando en OTEIZA II, PREVAL I y II y, por tanto, con una mayor tendencia hacia el amarillo en el reverso (figura 25). Igualmente estas probetas son las que tienen el mayor $>\Delta b^*$.

Finalmente, en cuanto al ΔL^* hay una mayor dispersión de las diferencias anverso-reverso. OTEIZA II y PREVAL II son las que tienen los valores más bajos y, por lo tanto, mayor oscurecimiento de su superficie. Pero, en este caso, la mayor diferencia anverso-reverso se encuentra en las probetas del MAN (figura 26).

También cabe destacar que todas las probetas sin excepción tienen la tendencia hacia el magenta ($\Delta a^* > 0$), es decir, no existe ninguna donde haya una predominancia del verde, ni en anverso ni en reverso. Lo mismo sucede con Δb^* donde todas tienden hacia el amarillo ($\Delta b^* > 0$).

En el caso del plomo hay una mayor dispersión de los resultados que con el Cu donde, en el caso del Δa^* , las probetas PREVAL I, II, OTEIZA II y GUGGEN II son las que tienen mayor diferencia anverso-reverso. Además hay una distribución bastante homogénea en cuanto a valores de $\Delta a^* > 0$ y $\Delta a^* < 0$, por lo que hay una tendencia al verde y rojo (figura 27). En el caso del Δb^* las mayores diferencias entre anverso-reverso se encuentran en MAN II, GUGGEN I y AER I (figura 28). En este caso la tendencia predominante es la de $\Delta b^* < 0$ y, por tanto, al azul (significativo en los óxidos de Pb).

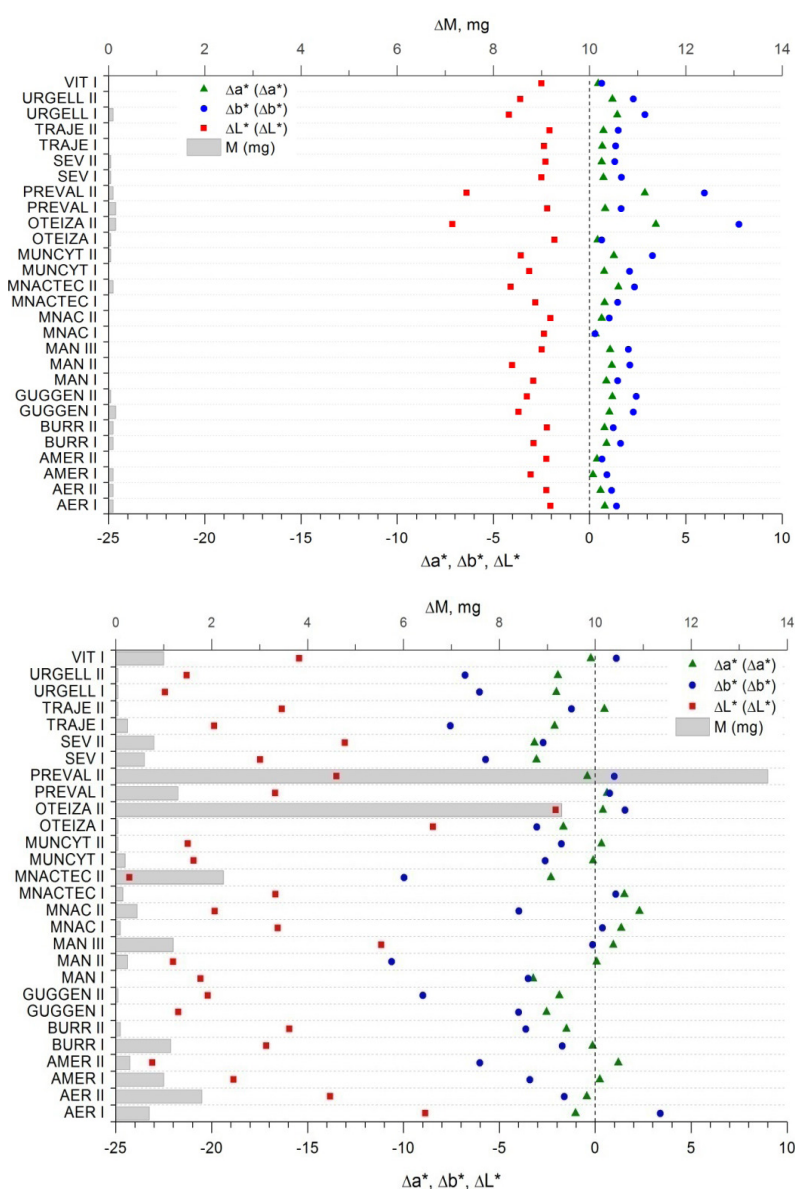
Con respecto a la ΔL^* las mayores diferencias entre anverso-reverso se encuentran en OTEIZA I, MAN II y MNACTEC II, habiendo un mayor oscurecimiento en el reverso (figura 29). La probeta OTEIZA II, es la más cercana al 0, es decir, la menos oscura debido a la presencia de productos de corrosión blanquecinos en superficie y que serán analizados mediante otras técnicas de análisis como se verá más adelante.

De esta forma se puede concluir que, aunque en algunos casos específicos hay una diferencia entre anverso y reverso, esta se debe a una mayor presencia de productos de corrosión en las probetas, tal y como se ha demostrado con otras técnicas de análisis empleadas en el trabajo. En este sentido, no se puede hablar de una mayor o menor reactividad del ambiente pero sí de una evolución diferente en la formación de productos de corrosión ya que, en el caso del Cu, en el reverso habrá una tendencia a cuprita ($\Delta a^* \gg 0$) mientras que en el anverso la velocidad en su formación será menor o, por el contrario, se estarán formando a la vez otros productos de corrosión relacionados con la presencia de COV. En el caso del Pb el reverso tiene una mayor tendencia hacia colores azules y, en general, mayor oscurecimiento, por lo que la evolución de la corrosión también será diferente, dando lugar en el anverso a otros procesos de corrosión diferentes.

Así, se puede observar que incluso en un ambiente prácticamente estático y libre de polvo de una vitrina, sí que tiene una incidencia la posición de las probetas metálicas para la evolución de los productos de corrosión, sobre todo en ambientes más desfavorables. Dentro de nuestro estudio, no era uno de los objetivos a estudiar principales, pero importante destacar esa ligera diferencia como otro factor más a tener en cuenta a la hora de evaluar la corrosividad tal y como exponía Brimblecombe [91]. En este sentido la deposición de partículas y la disposición de las probetas metálicas influirá en los ensayos de corrosividad. También es verdad que, según se ha visto, para tiempos tan cortos de exposición no influye de una manera significativa. Esto es relevante para museos y exposiciones, en donde se tendrá que extremar la conservación evitando que haya depósitos y polvo en el interior de las vitrinas, siendo conveniente una ventilación controlada interior y la colocación en vertical de aquellos elementos que se puedan exhibir de esta manera (p.ej. monedas).

En este estudio nos centramos en el anverso, por lo que los análisis de corrosividad y otros tipos de estudios se efectuaron en este lado de las probetas. En las figuras 30 y 31 se muestran las variables Δ^*a , Δ^*b y Δ^*L para el anverso del cobre y plomo respectivamente, junto con el incremento de masa (ΔM). Así, para el caso del Cu, la tendencia es que estas tres variables se encuentren relativamente próximas al cero, exceptuando los casos de OTEIZA I y PREVAL II, donde la dispersión es mucho mayor, dando un mayor oscurecimiento superficial ($<\Delta^*L$), una mayor tendencia al amarillo ($>\Delta^*b$) y rojo (Δ^*a), que es sin duda el factor más significativo en el caso del Cu como ya se ha mencionado para evaluar los procesos de corrosión del mismo. Aunque el incremento de masa en el Cu no es muy significativo, sí que coinciden los valores de mayor aumento de masa con un oscurecimiento superficial ($\Delta^*L \ll 0$) y una mayor tendencia hacia el rojo, cuprita, y amarillo ($\Delta^*a \gg 0$ y $\Delta^*b \gg 0$) en PREVAL y OTEIZA II esencialmente.

Con respecto al Pb, la dispersión de las tres variables es mucho mayor, siendo significativas tanto Δ^*L , donde los valores son mucho mayores que los del Cu, y Δ^*b por los productos de corrosión del Pb y la tendencia azul-amarilla. Así, en el caso de OTEIZA II se observa que Δ^*L es mucho menor, alcanzando valores cercanos al 0, obteniendo además de los valores más altos para $\Delta^*b > 0$, es decir, hacia el amarillo. Esto es altamente significativo comparado con otra de las probetas que tienen $\Delta^*b > 0$ como AER II, donde Δ^*L es mucho menor que OTEIZA II y, por tanto, se presupone que los productos de corrosión también serán diferentes como se discutirá más adelante.



Figuras 30 y 31: Comparativas de Δ^*L , Δ^*a y Δ^*b en las probetas metálicas expuestas en los museos. La gráfica superior corresponde al Cu y la inferior al Pb.

En líneas generales y comparando estos resultados con los análisis gravimétricos se puede decir que la colorimetría es diez veces más sensible que la gravimetría, pudiendo permitir observar indicios de corrosión antes, sobre todo en el caso del Cu y el parámetro Δa^* [39]. En el caso del Pb, los ensayos gravimétricos proporcionan más información que la colorimetría, exceptuando en el caso del ΔL^* , sobre todo cuando se están formando carbonatos o formiatos/acetatos de plomo, alcanzando unos valores $>^*L$.

C) Análisis mediante XRD y Raman

Se analizó mediante XRD la única probeta de plomo que tenía suficientes productos de corrosión como para emplear esta técnica. Esta correspondía a la expuesta en la Fundación-Museo Jorge Oteiza (OTEIZA II, imagen 19), analizándose también los productos de corrosión procedentes de algunas de las piezas exhibidas en las vitrinas analizadas en el Museo de América (AMER I, imagen 18), el Museo de Prehistoria y Arqueología de Valencia (PREVAL II, imágenes 21 y 22) y la escultura de Mustieles del servicio de restauraciones de la Diputación Foral de Álava (VIT I, imagen 20). De esta forma, los mismos objetos del patrimonio metálico están sirviendo como dosímetros para evaluar la corrosividad ambiental.



Imagen 18: Escultura de la vitrina del Museo de América (AMER I) donde el bocado del caballo, hecho en plomo, tenía abundantes productos de corrosión [49].

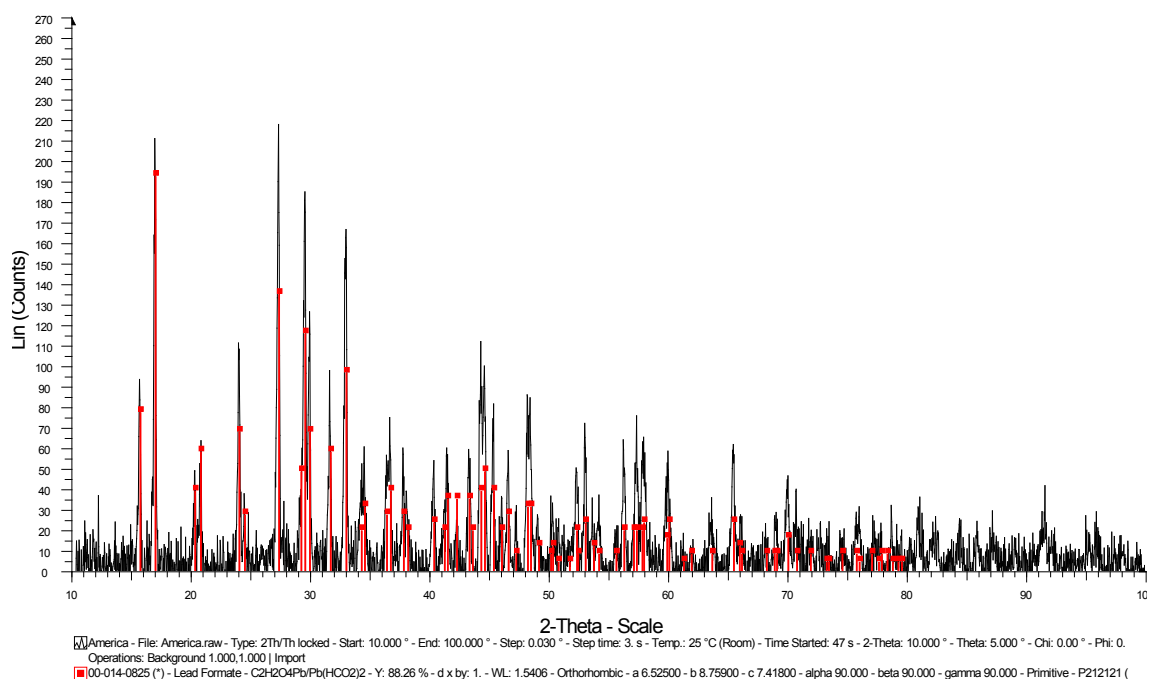


Figura 32: *Difractograma que de la muestra extraía del bocado del caballo de la escultura expuesta en AMER I (Museo de América).*



Imagen 19: *Probetas de Pb y Cu expuestas en la vitrina de la Fundación-Museo Jorge Oteiza (OTEIZA II) y que fueron analizadas por XRD [52].*

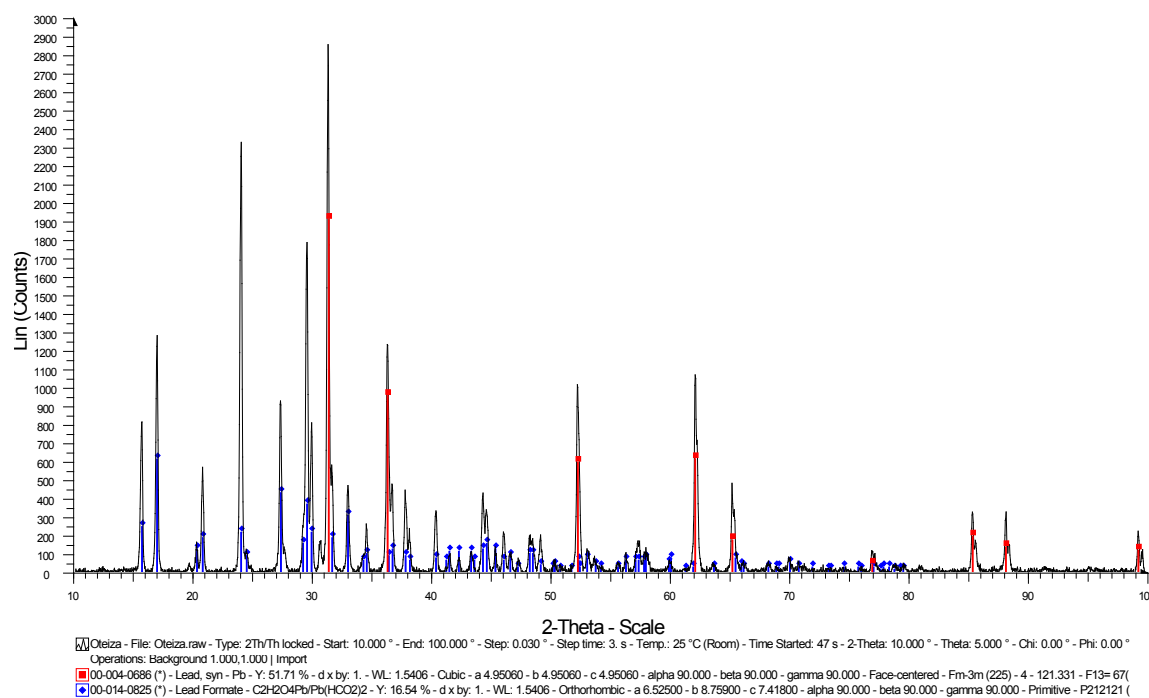


Figura 33: Difractograma correspondiente a la probeta de Pb expuesta en la vitrina OTEIZA II.

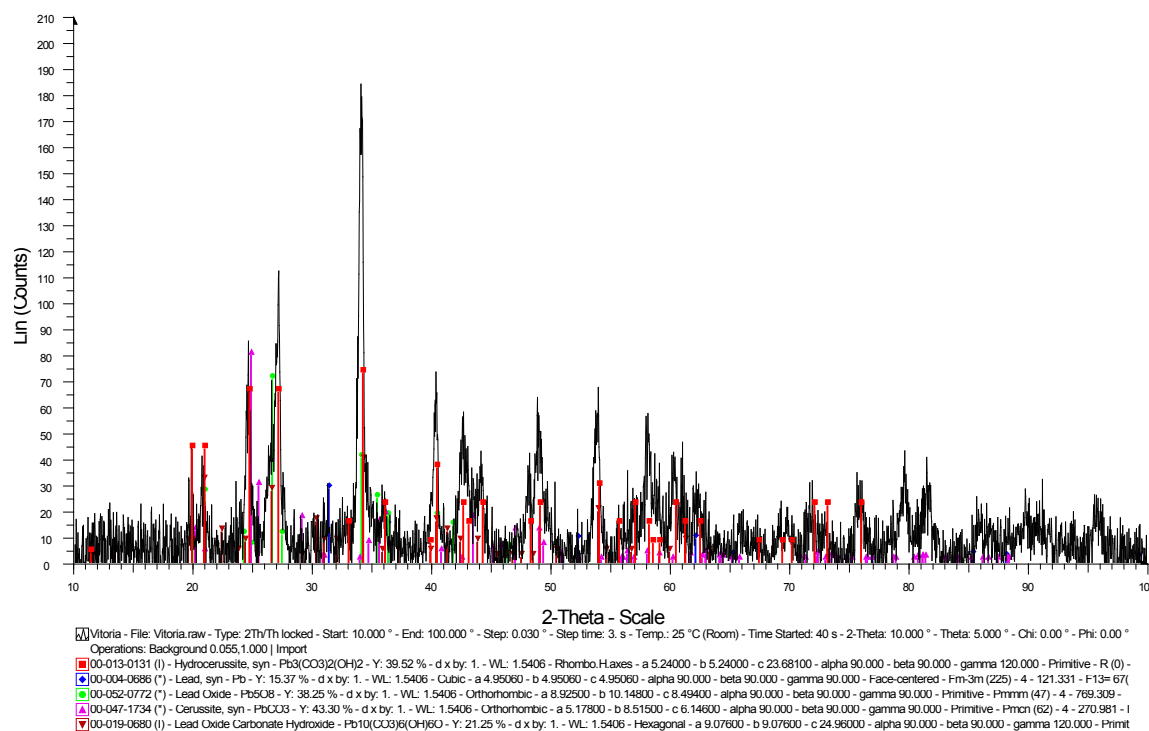


Figura 34: Difractograma de los productos de corrosión de la escultura de Mustieles (VIT I).



Imagen 20: Detalle de la escultura de Mustieles depositada en la vitrina del servicio de restauración de la Diputación Foral de Álava (Consultar anexo I con la información de la vitrina).



Imagen 21: Vitrina de los plomos ibéricos del Museo de Prehistoria de Valencia.

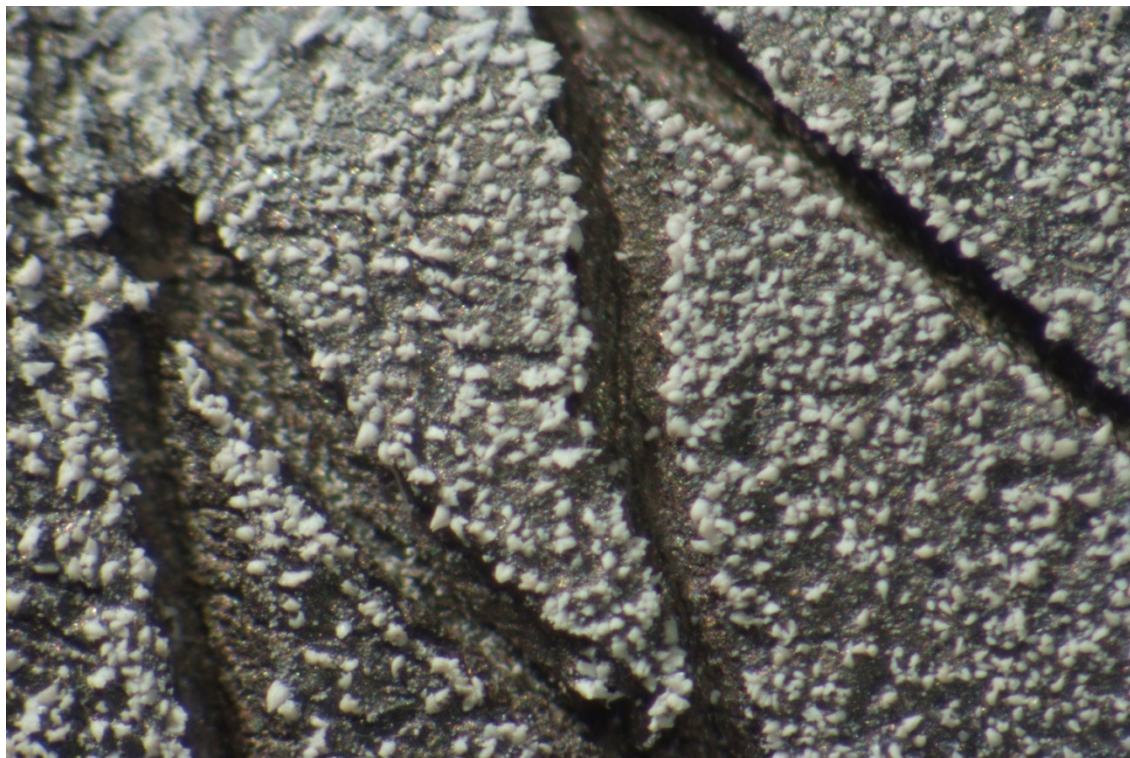


Imagen 22: Foto de detalle (binocular) del plomo que se analizó por XRD (foto Trinidad Pasés).

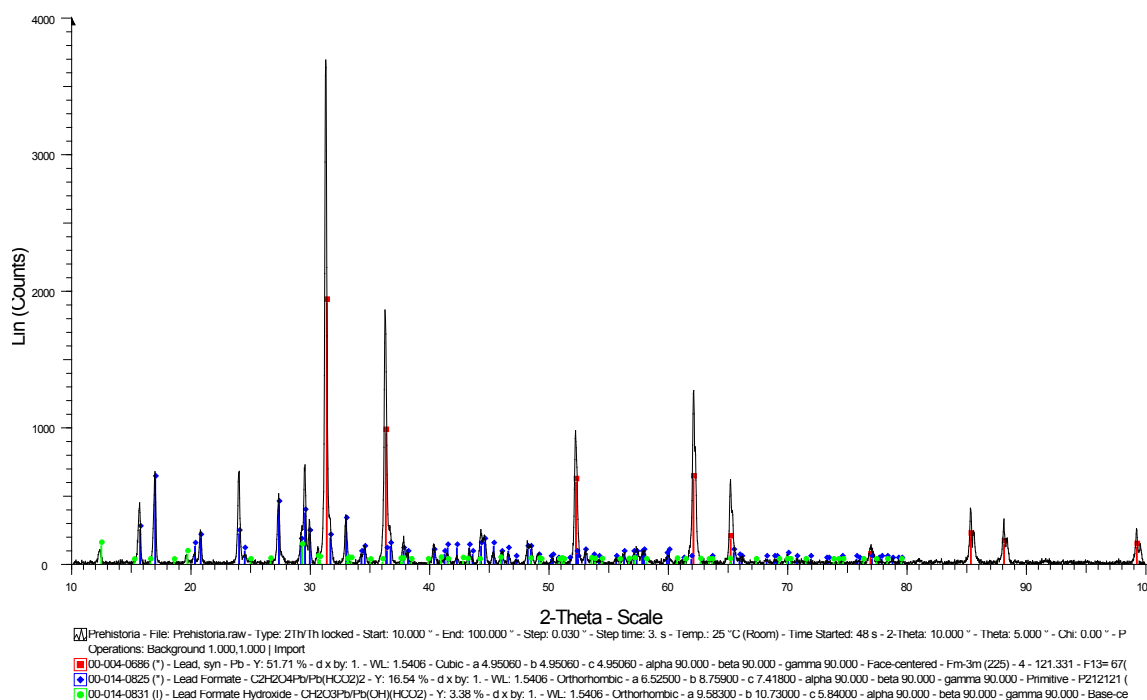


Figura 35: Difractograma correspondiente a los productos de corrosión presentes en el plomo ibérico de la imagen 22 y expuesto en la vitrina PREVAL II.

En la tabla 17 se exponen los productos de corrosión analizados (figuras 32-35), resultando bastante sorprendente que para todos los espacios analizados se identifiquen exclusivamente formiatos de Pb y no acetatos ya que, como se ha visto en el capítulo anterior, en estos espacios también se analizaron concentraciones de ácido acético. Es por ello que se tendrá que tener en cuenta a la hora de evaluar la corrosividad ambiental y el mayor efecto que puede provocar el ácido fórmico sobre el Pb, tal y como han apuntado algunos autores [39]:

Tabla 17: *Productos de corrosión identificados en los análisis de muestras y probetas de Pb.*

Museo	Vitrina	Productos de corrosión	Fórmula química
Museo de América	AMER I	Formiato de plomo	$C_2H_2O_4Pb/Pb(HCO_2)_2$
Vitrina Diputación Foral de Álava	VIT I	Hidrocerusita	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$
		Cerusita	$PbCO_3$
		Plumbonacrita	$Pb_{10}(CO_3)_6(OH)_6O$
		Óxido de plomo	Pb_5O_8
Museo Oteiza	OTEIZA I	Formiato de plomo	$C_2H_2O_4Pb/Pb(HCO_2)_2$
Museu de Prehistòria de Valencia	PREVAL I	Formiato de plomo	$C_2H_2O_4Pb/Pb(HCO_2)_2$
		Hidróxido formiato de plomo	$CH_2O_3Pb/Pb(OH)(HCO_2)$

Debido a que en el resto de probetas no se contaba con suficientes productos de corrosión como para analizarlos mediante XRD, sobre todo evitando cortar las probetas puesto que hubiera supuesto la pérdida de productos de corrosión debido a su pulverulencia, se decidió llevar a cabo análisis con espectroscopía Raman.

Éstos se realizaron sobre seis probetas, correspondiendo una al blanco que se utilizó para el plomo y que se mantuvo en desecador. Los resultados (figura 36) muestran dos señales principales de diferente intensidad: La primera a 1338 cm^{-1} , más intensa, y la segunda a 1536 cm^{-1} , correspondiendo con las tensiones asimétricas y simétricas, respectivamente, de los grupos COO^- del ácido carboxílico. No se pueden observar las señales debidas a las uniones $-OH$ ya que con el Raman portátil sólo se analiza la zona $2000-200\text{ cm}^{-1}$. Además se observa un ligero incremento de la señal alrededor de 1060 cm^{-1} , que se han identificado como carbonatos de plomo en la literatura [272, 273]. Estos resultados concuerdan con los de difracción, pudiendo presuponer una presencia de formiatos en vez de acetatos en estas muestras, como se ha visto en los anteriores análisis.

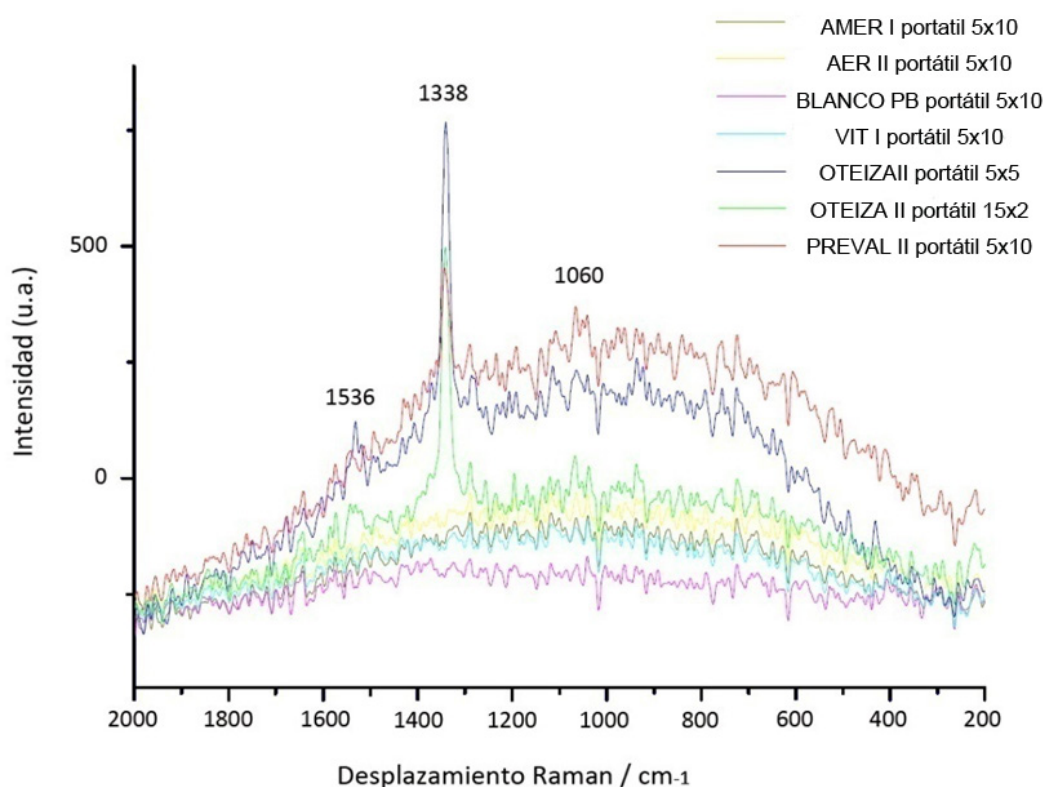


Figura 36: Espectro Raman de las muestras AER II, VIT I, OTEIZA II y PREVALII analizadas.

D) Análisis mediante técnicas electroquímicas

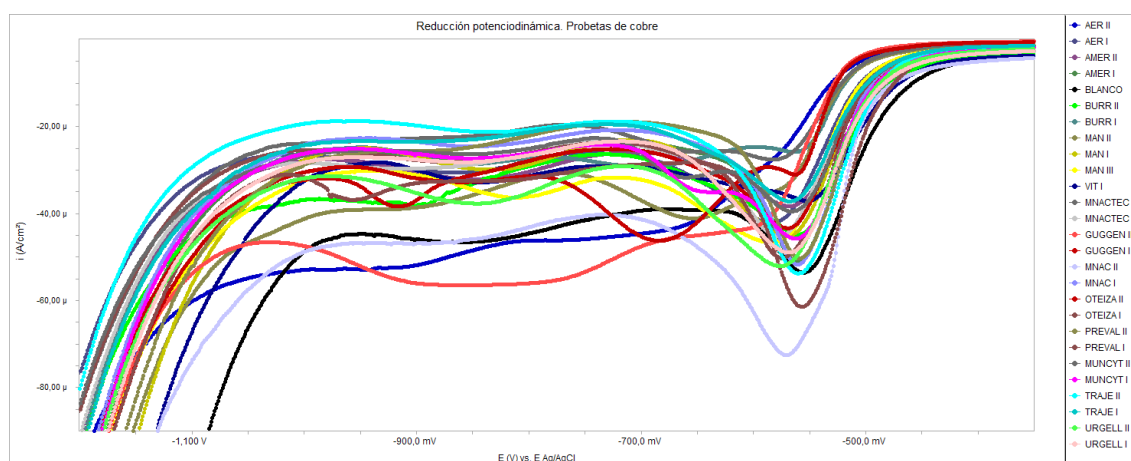


Figura 37: Reducción potenciodinámica de todas las muestras de Cu expuestas en los museos frente al blanco expuesto en desecador. $E(V)$ vs. $E_{Ag/AgCl}$.

Realizando un análisis de los diferentes picos de la reducción del Cu y consultando la literatura al respecto, se pueden atribuir de la siguiente manera (figura 37):

- » El primer pico es el situado ~ -570 mV_{Ag/AgCl} y que se ha identificado como Cu_xO ya que, como se ha explicado en el estado del arte, en los primeros estadios del proceso de corrosión del cobre se forma este primer producto que dará lugar a la cuprita posteriormente [50, 100, 177, 184, 206].
- » Alrededor de -800 mV_{Ag/AgCl} se ha identificado el Cu₂O, algo que se puede apoyar también en los resultados del análisis colorimétrico [50, 51, 206].

- » El segundo se encuentra $\sim -660 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ y se ha atribuido al $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tal y como se ha expresado en la literatura porque en el caso del cobre no fue posible analizar ninguna probeta mediante XRD o Raman ya que no tenían suficientes productos de corrosión [100, 274].
- » El cuarto pico ($\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$) es quizá el más complejo de atribuir pero se ha relacionado con la presencia de formiatos o acetatos de cobre. En este sentido y tal y como se ha explicado en los mecanismos de corrosión del cobre, ante la presencia de ácido acético y fórmico diversos autores han demostrado que hay una predominancia del formiato de cobre sobre el acetato [44, 45, 206].

Las gráficas específicas de cada museo con el blanco como referente se encuentran en el anexo III de este documento. Comparando las distintas gráficas se puede observar cómo, en el caso del pico $\sim -550 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ se encuentra en la posición más anódica en el caso del BLANCO, pasando a valores más catódicos ($\sim -590 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$) en el caso de GUGGEN I, MAN II o AER II. La intensidad también es un factor a tener en cuenta, especialmente relacionándola con la cuantificación, observándose unos máximos en los casos de PREVAL II y MNAC I, superando el BLANCO. De esta forma se explica que en el BLANCO haya una mayor formación de estos primeros productos de corrosión, disminuyendo en el caso de los picos catódicos siguientes ya que la atmósfera a la que ha estado expuesto estaba controlada. En el caso de los mínimos se llegan a alcanzar $\sim 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (MNACTEC II, AER II, BURR I u OTEIZA II). El caso de OTEIZA II es destacable, ya que la reducción de este primer pico es mínima, para pasar a una mayor reducción en el caso del pico $\sim -700 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$.

Con respecto al segundo pico está mucho más indefinido en la mayoría de los casos, es decir, las intensidades son mucho menores, y sólo en el caso de MAN II y OTEIZA II alcanzan valores que llevan a superar la intensidad de reducción del pico anterior (Cu_xO).

El pico del Cu_2O llega a alcanzar unos valores más negativos ($\sim -1 \text{ V}_{\text{mV}_{\text{Ag-AgCl}}}$) en algunos casos (AER I) y unas intensidades mayores a las del BLANCO ($\sim 80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) en el caso de GUGGEN I.

Con respecto al último pico, el único significativo es quizá el de PREVAL II, bastante bien definido.

El cálculo de los espesores de los productos de corrosión se realizó a partir de la reducción galvanostática utilizando las ecuaciones 34 y 35 (figura 38). En las curvas resultantes se registran la transición de un proceso de reducción de los productos de corrosión frente a otro, mediante un pico en la primera derivada de la curva, de acuerdo con la norma ASTM B825-97 [275]. Para la identificación y atribución de las reducciones correspondientes a cada producto de corrosión se contrastó con las reducciones potenciodinámicas, la presencia y concentración de contaminantes en cada una de estas vitrinas (capítulo I) y la bibliografía que existe al respecto [39, 44, 45, 50, 51, 100, 206].

Analizando los resultados, se puede observar cómo el museo de Prehistoria de Valencia y la Fundación-Museo Jorge Oteiza son los que presentan mayores espesores de corrosión, llegando a alcanzar $\sim 30 \text{ nm}$. Aunque en la figura 39 se haya atribuido al Cu_2O la última curva de reducción galvanostática, hay que considerar que se reducirían a la vez los formiatos, por lo que no se puede descartar su presencia como en el caso del Pb. En este caso no se pudieron analizar los productos de corrosión por otra técnica como en el caso del Pb.

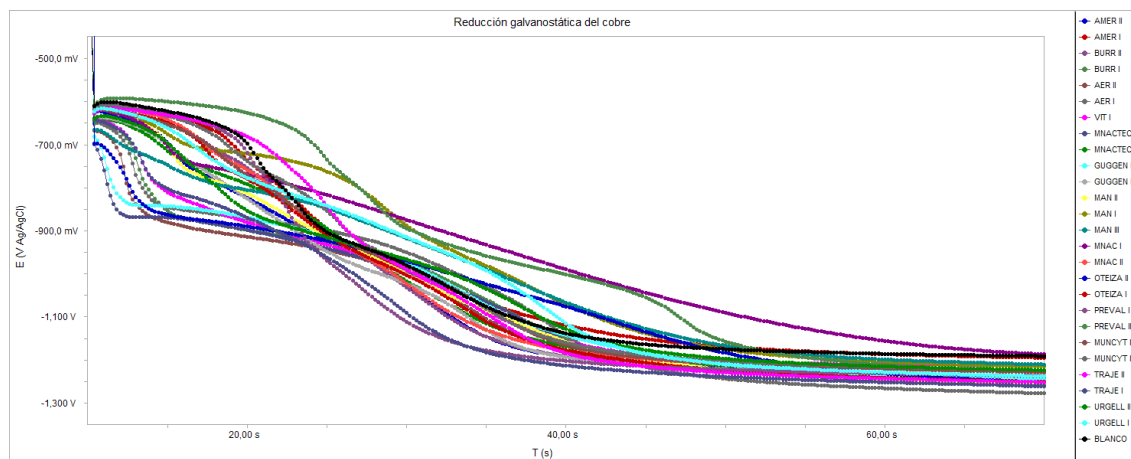


Figura 38: Reducción galvanostática de las probetas de Cu expuestas frente a un blanco conservado en una atmósfera controlada. $E(V)$ vs. $E_{Ag/AgCl}$.

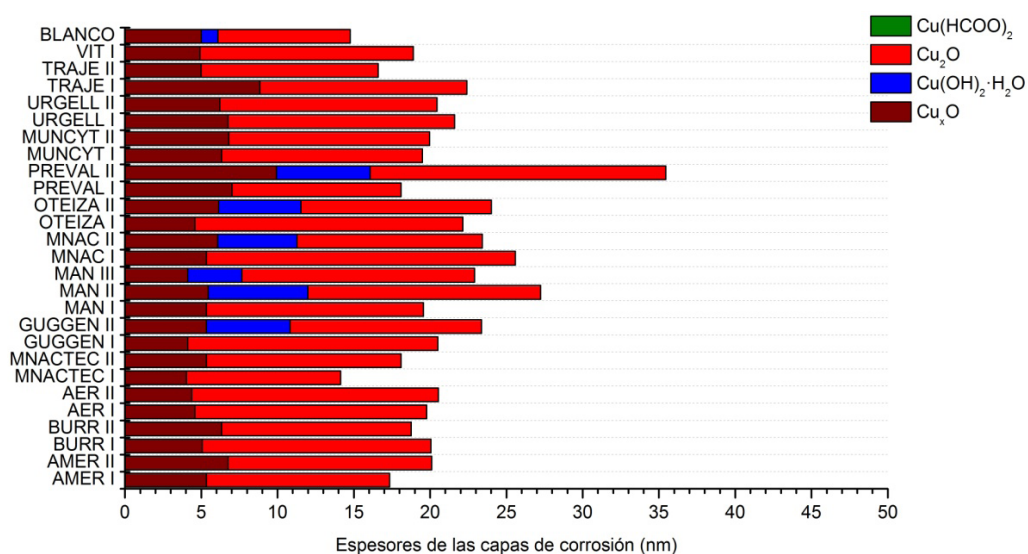


Figura 39: Cálculo de los espesores de las capas de corrosión presuponiendo una superficie homogénea. Para el cálculo se ha utilizado el peso molecular de cada producto de corrosión asignado, densidad y tiempo de reducción en la primera curva de la derivada (ecuaciones 34 y 35). La última curva de reducción en los casos como en PREVAL II y OTEIZA II se habrían reducido a la vez el Cu_2O y los posibles formatos de cobre.

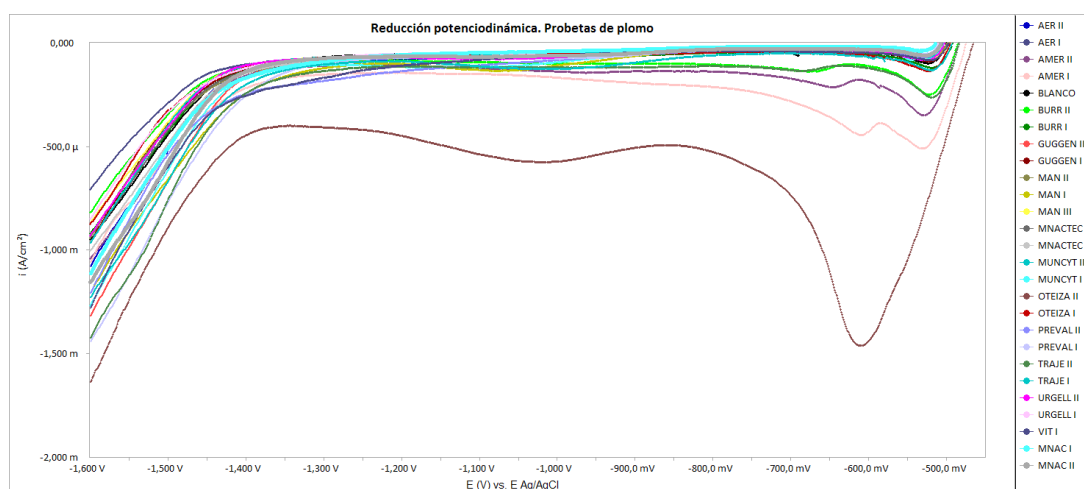
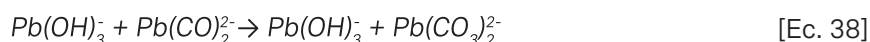
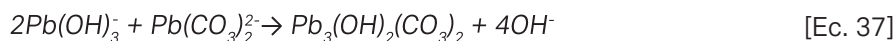
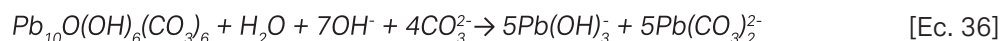


Figura 40: Reducción potenciodinámica de las muestras de Pb expuestas en los museos frente al BLANCO en ambiente controlado. $E(V)$ vs. $E_{Ag/AgCl}$.

Tanto en este caso como en el del cobre, la interpretación de los resultados ha sido cualitativa a partir de la reducción potenciodinámica y cuantitativa a partir de la reducción galvanostática.

Como se puede observar en la gráfica general de reducción potenciodinámica para el plomo (figura 40), existen cuatro picos principales:

- » El primer pico ($\sim -520 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$) se ha identificado con óxidos de plomo, litargirio o masicote ($\alpha\text{-PbO}$ o $\beta\text{-PbO}$) tal y como establecen diversos autores [50, 276, 277].
- » El segundo, alrededor de $-600 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$, ha sido identificado en la literatura como carbonatos de plomo [271, 278]. El primer problema que se plantea es que podría ser tanto el PbCO_3 (cerusita), hidrocerusita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) o plumbonacrita ($6\text{PbCO}_3 \cdot 3\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{PbO}_2$) que, como se ha mencionado, es uno de los primeros estadios en el proceso de corrosión del plomo [189, 279].
- » El tercer pico a $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$ está presente en todas las muestras y se caracteriza por ser bastante ancho, por lo que se presupone que puede responder a una capa o productos de corrosión poco adherentes. Algunos autores lo han identificado como hidrocerusita ($\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) observando que, cuanto mayor creía el pico situado alrededor de -600 mV (identificado como plumbonacrita por XRD), menor era este pico [280]. La hidrocerusita y la plumbonacrita se forman a tiempos de oxidación muy cortos y la propuesta que hacen Schoesmith y Bailey es que la hidrocerusita se formaría en la superficie de la plumbonacrita, no siendo una capa homogénea y consistente. De tal forma que ambas capas se reducirían inicialmente al mismo potencial pero, la de hidrocerusita, al quedar en la doble capa con los Pb^{2+} , se reducirían a potenciales menores ($\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$). Las ecuaciones que plantean son las siguientes:



- Primeramente se reduciría la plumbonacrita, dando lugar a la dispersión en la disolución de la hidrocerusita.
- La segunda reacción correspondería con la reducción de la hidrocerusita reduciéndose el Pb^{x+} [281]. De hecho, algunos estudios de reducción del PbO , comparándolo con otros elementos como la laurionita (Pb(OH)Cl), demuestran unos potenciales semejantes en la reducción [276].

Por otra parte, este pico de reducción también se da en algunos casos en los que sólo hay PbO . Podemos suponer, por tanto, que se habrá formado esa primera capa de hidrocerusita, no compacta, reduciéndose a estos potenciales de $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$.

- » El último pico mucho menos definido corresponde a unos potenciales mayores de $-1,2 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$ y que se ha identificado como formiato de plomo gracias a los análisis de XRD y Raman y porque, según la literatura, en presencia de ácido acético y fórmico tiene lugar una suerte de rivalidad en la superficie del metal, siendo el acético más agresivo que el fórmico. El fórmico tenderá a formar una pátina relativamente estable que puede reducir el efecto del ácido acético [39]. Es por ello que han sido fundamentales el resto de análisis realizados para poder atribuir los picos coherentemente.

Las distintas gráficas de reducción potenciodinámica con el blanco se encuentran en el anexo III de este documento. Comparativamente, se puede observar cómo el primer pico alrededor de $-520 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ está presente en todas las probetas de menos en el caso de OTEIZA II, al enmascarse con la reducción a $-600 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ de los productos de corrosión que, como se ha mencionado, está en relación con la presencia de carbonatos. Por otra parte, en algunos casos aparece un hombro de este pico cerca de $-520 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ (GUGGEN, MUNCYT y MAN II). Este hombro llega a alcanzar $-600 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ en el caso de AMÉR y $-700 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ en el caso del TRAJE I y BURR I.

Con respecto a la intensidad, el pico de $-520 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ alcanza sus valores máximos en el caso de AMER I ($-550 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y aún más en el caso de OTEIZA II ($-1,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) pero, como se ha mencionado, está enmascarado por el pico de $\sim -600 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$. En líneas generales, este pico es del orden de $-80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Como se ha visto, es importante destacar que la mayor o menor definición de los picos de reducción están vinculados con la solubilidad de estos productos de corrosión en el electrolito (tabla 18). Así, teniendo en cuenta que la solubilidad del carbonato de plomo es mínima, el pico de reducción del mismo tiene que estar bien definido, tal y como sucede en el caso de OTEIZA o AMER ($\sim -600 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$). En cambio, el tercer pico más amplio y poco definido, como en el caso de PREVAL II u OTEIZA II, indica una disolución de los compuestos en el electrolito que como se ha visto se han identificado como hidrocerusita pero que en algunos casos podría corresponder con el formiato o acetato de Pb, siendo difícil la diferenciación por la disolución de estos productos de corrosión en el electrolito.

Tabla 18: Productos de solubilidad de compuestos CO- para el plomo (N.D. No disponible) [282].

Compuesto		Producto de solubilidad (kps) a 25°C
PbCO_3	$[\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$	$1,5 \times 10^{-13}$
Acetato de Pb	$[\text{Pb}^{2+}][\text{CH}_3\text{COO}^-]$	44 g/100 ml (sol. H_2O 20°C)
Formiato de Pb	$[\text{Pb}^{2+}][\text{CHO}_2^-]$	2×10^{-7}
Hidrocerusita		N.D
Plumbonacrita		N.D.

En este sentido, resultaría muy interesante hacer una comparativa de reducción de estos productos de corrosión situados a $> -1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ junto con una identificación mediante XRD o, incluso, AFM, tal y como se ha llevado a cabo en algunos casos [276, 277].

Las reducciones galvanostáticas del Pb (figura 41) no permitieron distinguir en la mayoría de los casos diferentes curvas para los productos de corrosión y, además, para OTEIZA II, AMER I y BURR I, no se dejó el tiempo suficiente de ensayo para la reducción total, por lo que el cálculo de los espesores resulta complejo. De hecho, en el caso de la norma ISO 11844 ya mencionada, solamente se aconseja la reducción galvanostática para el caso del Cu y Ag. Asimismo resultaría bastante arriesgado sin apoyarse en otras técnicas de análisis el atribuir a las primeras curvas de reducción galvanostática el peso molecular de la plumbonacrita o hidrocerusita indistintamente, puesto que induciría a error en los cálculos. Lo que se hizo, por tanto, fue calcular la carga empleada en la reducción que es y, según la ley de Faraday [Ec. 34], a la masa de los productos de corrosión reducidos (tabla 19).

Dado que los procesos de reducción que aparecen a partir de $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$ no corresponden a productos bien adheridos sobre el electrodo (por lo que su cuantificación no es significativa), se ha realizado los cálculos sólo para el primer proceso de reducción, correspondiente a óxidos y carbonatos bien adheridos. A partir de las cargas calculadas para las probetas de Pb (tabla 19) se puede observar cómo los ambientes más corrosivos son AMER II y II, BURR II, MAN II, MUNCYT II, OTEIZA II, PREVAL II y TRAJE I. Como se ha mencionado, en los casos de OTEIZA II, AMER I y BURR I no se terminaron de reducir los productos de corrosión, por lo que suponemos unas cargas y, por tanto, espesores mayores..

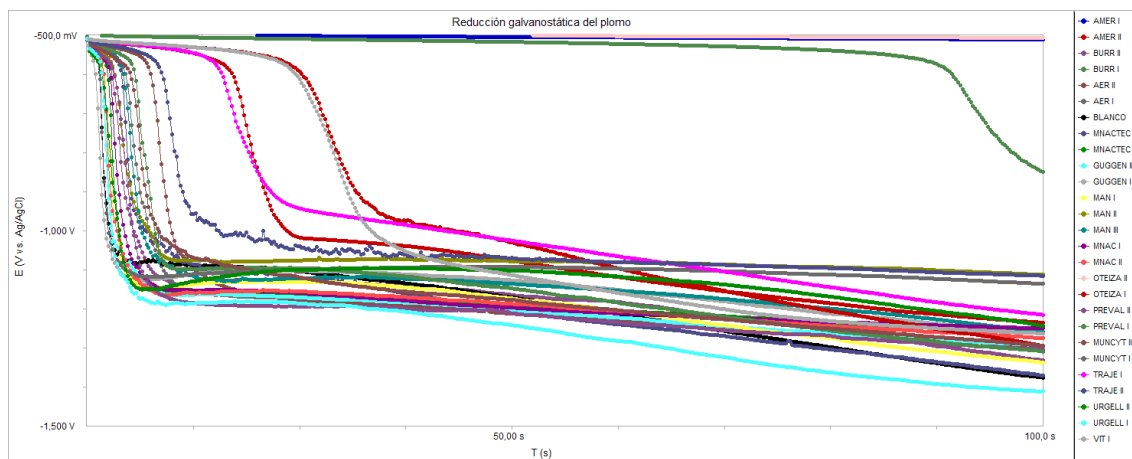


Figura 41: Reducción galvanostática de las probetas de Pb expuestas en los museos frente al BLANCO en desecador. Se puede observar en el caso de AMER I y OTEIZA II unos tiempos de reducción mayores a la media.

Tabla 19: Carga calculada a partir de la reducción galvanostática de las probetas de Pb expuestas en los museos. (*) Serían cargas mayores pero el tiempo del análisis se calculó para esos máximos.

Probeta	Q(C)	Probeta	Q(C)
AER I	0,047	MNACTEC II	0,004
AER II	0,0058	MUNCYT I	0,0051
AMER I	0,0525*	MUNCYT II	0,0036
AMER II	0,0075	OTEIZA I	0,0095
BURR I	0,0265	OTEIZA II	0,0525*
BURR II	0,0046	PREVAL I	0,0044
GUGGEN I	0,0036	PREVAL II	0,0045
GUGGEN II	0,045	URGELL I	0,004
MAN I	0,004	URGELL II	0,0037
MAN II	0,0046	TRAJE I	0,0063
MAN III	0,054	TRAJE II	0,0074
MNAC I	0,0039	VIT I	0,0095
MNAC II	0,0037	BLANCO	0,0032
MNACTEC I	0,0051		

3. Conclusiones

Tras establecer comparativas entre todos los resultados obtenidos de este capítulo, se pueden extraer las siguientes conclusiones, tanto para el Cu como para el Pb.

En cuanto a las probetas y su exposición, es destacable el hecho de que la posición de las mismas dentro de unos espacios aparentemente libres de polvo y estáticos como las vitrinas, influye en la colorimetría y, por tanto, en la corrosividad. Por ello es un factor más a tener en cuenta y algo que se debería de considerar a la hora de exponer colecciones de patrimonio metálico en los museos.

En el caso del Cu y teniendo en cuenta los ensayos gravimétricos, el ambiente más corrosivo sería VIT I y AER I y II pero, como ya se ha mencionado, para tiempos tan cortos de exposición y concentraciones bajas de contaminantes, los cálculos de corrosividad mediante el método ASTM como la ISO 11844 pueden inducir a error. Además, estos resultados no coinciden ni con los análisis colorimétricos ni con los electroquímicos, por lo que en el caso del Cu la información que aportan estos ensayos no es relevante.

En cambio, tanto los análisis colorimétricos como los electroquímicos son coincidentes, destacando los ambientes de PREVAL II y OTEIZA II, con un mayor oscurecimiento superficial (ΔL^*), tendencia al rojo ($\Delta a^* > 0$) y amarillo ($\Delta b^* > 0$), indicando una presencia de cuprita y, posiblemente, formiatos de cobre tal y como se observa en las reducciones electroquímicas. No obstante la identificación de formiatos no ha podido contrastarse con otra técnica de análisis porque los productos de corrosión no eran suficientes como para analizarlos mediante XRD o Raman, como en el caso del Pb.

Los análisis gravimétricos en el caso del Pb aportan información relevante y, además, coincidente con las reducciones electroquímicas pero cabe mencionar de nuevo la problemática a la hora de preparar las muestras de Pb y el hecho de que los productos de corrosión como los formiatos y acetatos, debido a su solubilidad y pulverulencia, pueden llegar a despreciarse mediante estos dos métodos de análisis. En este sentido, los ambientes más corrosivos serían AMER I, OTEIZA II, PREVAL II, BURR II y MUNCYT II. En este último caso, se desconoce la presencia de ácido acético y fórmico porque en las exposiciones quinta y sexta no se analizó este espacio, pero se podría presuponer que hubiera.

Con respecto a los resultados de reducción potenciodinámica demuestra ser una técnica muy sensible pero la comparación con la información proporcionada por los análisis de XRD y Raman han sido fundamentales para la correcta identificación de los picos de reducción de los productos de corrosión.

Con respecto a los análisis de XRD y Raman, resulta llamativo el hecho de que predominen los formiatos de plomo, exceptuando en el caso de VIT pero que, como se ha explicado, correspondía a una muestra de los productos de corrosión de la escultura de Mustieles. En este sentido y en relación con lo expuesto en el estado del arte, la presencia de ácido fórmico es mucho mayor en todos estos museos que en el caso del ácido acético, algo que diferencia los museos analizados en España del resto de museos estudiados del resto de Europa y Estados Unidos, donde sucede exactamente al revés [57, 103, 212, 213].

Con respecto a los resultados de colorimetría para el Pb, aparentemente no hay ningún tipo de vinculación clara con los productos de corrosión, exceptuando el caso de OTEIZA II y su $>\Delta L^*$ debido a la presencia de formiatos de plomo. De esta manera se puede observar que si las variables $\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$ están relativamente juntas y con valores para a^* y b^* por encima de cero, se podría relacionar con carbonatos o formiato/acetatos de plomo pero, en líneas generales, aportan mayor información los análisis electroquímicos o los de XRD y Raman.

Capítulo III:
Ensayos en laboratorio:
mediciones de la corrosividad
ambiental y concentraciones
de contaminantes

1. Introducción a la metodología experimental

Como se ha visto a lo largo de los anteriores capítulos, la presencia de COV en los museos estudiados y su consecuente corrosividad ambiental, pueden deberse a los materiales de fabricación de las vitrinas. Por tanto, el objetivo fundamental de estos ensayos será evaluar las emisiones de los materiales seleccionados de algunos de los museos estudiados. La elección de estos materiales se debió a criterios de conservación y, especialmente, para comprobar que no fueran perjudiciales para sus colecciones, intentando abarcar la mayor variedad posible: baldas metálicas con pinturas, maderas, DM, PVC, etc.

Además, se compararon los sistemas de análisis activos y pasivos con el objetivo de desglosar los pros y los contras de su uso y aplicación en museos ya que, como se mencionó en el estado del arte, las dos instituciones que trabajan actualmente en este ámbito defienden el que utilizan habitualmente [5, 33].

Por otra parte, debido a que en la mayoría de los casos analizados en este trabajo, así como en la bibliografía de este ámbito, reflejan ensayos de corrosividad a concentraciones altas de COV, se decidió recrear ambientes con bajas concentraciones (100 ppb) y tiempos cortos de exposición, especialmente teniendo en cuenta que este tipo de situaciones se dan con motivo del montaje de las exposiciones temporales en los museos, dejando muy poco margen para el curado de los nuevos productos.

Además se evaluó el posible efecto que pueden tener otro tipo de COV como la mezcla Mølhave [283], incluyendo un nuevo metal, la Ag, que junto al Cu y Pb es otro metal característico del patrimonio y, además, uno de los usados tanto en el test de Oddy como en la norma UNE-EN ISO 11844 ya mencionada.

Para la evaluación y análisis de las emisiones de contaminantes procedentes de materiales y productos en condiciones controladas y durante un tiempo determinado, se requiere el uso de sistemas y dispositivos cuyo tamaño y características pueden variar. En este sentido se pueden diferenciar diferentes tipos según el tamaño que dependerá de los resultados que se quieran obtener y los materiales con los que se cuenten: cámaras grandes, pequeñas, micro-cámaras y células. Hay diversas normas que hacen alusión a este tipo de cámaras y que se resumen en la tabla 20 [116] pero, siguiendo a la Organización Internacional de Normalización (ISO), se pueden diferenciar dos:

- » Cámaras de ensayo de emisión, que son espacios donde se controlan los parámetros para el análisis de compuestos orgánicos volátiles emitidos por materiales procedentes de construcción [109].
- » Células de ensayo de emisión, que son unos dispositivos portátiles que se colocan encima del material a testar para determinar las emisiones de compuestos orgánicos volátiles [110].

Tabla 20: Normas ISO-ASTM relativas a ensayos de cámara para la evaluación de emisiones de contaminantes.

Norma	Características
ISO 16000-6 (2004)	Determinación de COV mediante Tenax TA® en cámara
ISO 16000-9 (2006a)	Método de la emisión en cámara
ISO 16000-10 (2006b)	Método de la emisión en célula
ISO 16000-25 (2011)	Método de la micro-cámara
ASTM D 5116 (2006)	Cámaras de pequeño tamaño
ASTM D 6670 (2001)	Cámaras de gran tamaño
ASTM D7143 (2005)	Células de emisión
ASTM D7706	Micro-cámaras

Las principales variables consideradas en estos ensayos son la temperatura, la humedad relativa, velocidad de intercambio de aire y, lo que se ha llamado, factor de aplicación del producto (en inglés *product loading factor* = L), que es la relación entre el área superficial expuesta de la probeta y el volumen libre de la cámara/célula de ensayo de emisión [110] y el tiempo.

$$\rho_x = q_A \cdot \left(\frac{L}{n}\right) = \frac{q_A}{q} \quad [\text{Ec. 39}]$$

Siendo ρ_x la concentración de un COV en la cámara ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), L el factor de aplicación del producto o *loading factor* (m^2/m^3), n la velocidad de intercambio de aire (número renovaciones/h), q el caudal de aire por área (n/L) ($\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$), q_A la velocidad de emisión específica por área ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) y t el tiempo transcurrido desde el inicio del ensayo (h o d).

Otro de los factores a tener en cuenta es el “efecto sumidero” (*sink effect*) que, curiosamente, sólo aparece recogido en las normas ASTM y en las UNE-EN ISO 16000 9 y 10. Éste se puede definir como la adsorción de los contaminantes que pueden llevar a cabo los materiales en el ensayo (p.ej. los tubos, materiales de construcción de la cámara o los mismos materiales que se quieren testar) y que contribuye a reducir su concentración durante las mediciones [95]. Este fenómeno se puede observar en el caso de sistemas dinámicos en donde los COV pueden ser adsorbidos por los materiales que funcionarán como fuentes secundarias y que, a su vez, serán emitidos de nuevo en el tiempo [95, 116]. En cambio, en sistemas estáticos se alcanzará un equilibrio entre la emisión de contaminantes y la adsorción [284]. Para reducir al máximo este factor se tendrán que usar cámaras y materiales que permitan, al menos, una recuperación del 80% de tolueno o n-dodecano si se hacen ensayos de recuperación de contaminantes diana (COV diana⁶⁹), tal y como establecen las normas ISO 16000-9 y 10.

Una de las primeras modelizaciones del comportamiento de las emisiones durante ensayos en cámara fue la de Dunn y Tichenor en donde se establecen cuatro variables que influirán en el comportamiento de las emisiones, tal y como se representa en la figura 42 [95, 285].

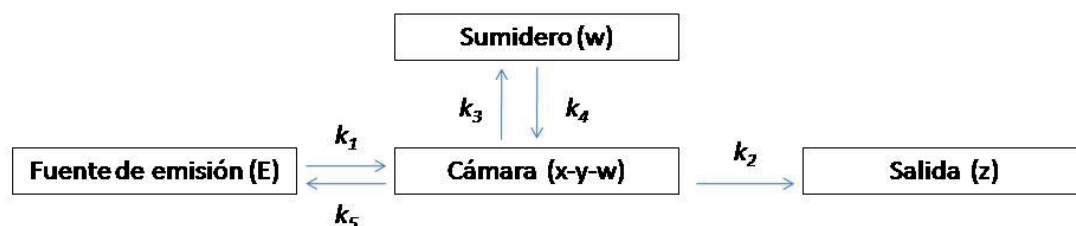


Figura 42: Modelo propuesto por Tichenor y Dunn para los ensayos de emisiones en cámara.

Partiendo la emisión de la fuente (E) y siendo $x = x(t)$ la masa emitida a la cámara dentro de un tiempo t con una constante de velocidad de emisión k_1 y k_5 la constante de masa que puede volver a E como consecuencia del efecto sumidero. La masa del contaminante transmitida a través de la cámara por tiempo ($y = y(t)$) hasta la salida a partir de k_2 , es una constante conocida ya que corresponde a la velocidad del aire de intercambio. Con respecto al efecto sumidero éste está caracterizado por la ecuación $w = w(t)$, en donde la velocidad de movimiento de la masa del contaminantes está definido por k_3 y k_4 . La ecuación que calcularía la concentración total dependiente del tiempo $C(t)$, teniendo en cuenta el volumen de la cámara (V), sería:

$$C(t) = \frac{(x-y-w)}{V} \quad [\text{Ec. 40}]$$

Existen varias modelizaciones con respecto a dos escenarios posibles [95, 284]:

- » Cuando no hay efecto sumidero (k_3 y $k_5 = 0$) y hay una emisión constante por parte de las fuentes de emisión que sería el escenario más simplificado e “ideal”:

$$C(t) = \frac{(k_1)}{k_2 V} (1 - e^{-k_2 t}) \quad [\text{Ec. 41}]$$

69 Son los compuestos orgánicos volátiles específicos de un producto.

» Si tampoco hay efecto sumidero (k_3 y $k_5 = 0$) y la emisión es decreciente con el tiempo:

$$C(t) = \frac{k_1 \text{ SER}}{(k_1 - k_2)V} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad [\text{Ec. 42}]$$

De hecho, se han establecido modelos en donde mediante la variable de velocidad de emisión específica o SER según sus siglas en inglés (*specific emission rate*) o q_A en nuestro caso, se pueden comparar los resultados entre los distintos contaminantes dentro de un ensayo específico. En este sentido, la ecuación [Ec. 39] planteada anteriormente ya establece la relación entre q_A , q y ρ_x [109] resultando:

$$q_A = \rho_x \cdot q \text{ en el tiempo } t \quad [\text{Ec. 43}]$$

Hay que tener en cuenta que en unas condiciones de equilibrio la concentración no dependerá del tiempo, siendo $dC/dt=0$. Si no fuera así y, por ejemplo, la emisión fuera decreciendo con el tiempo, obtendríamos esta ecuación:

$$q_A = \frac{\left(\frac{\Delta C}{\Delta t} + n \cdot \rho_x\right)}{L} \quad [\text{Ec. 44}]$$

La velocidad de emisión específica se puede expresar con respecto al área: q_A ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$), la longitud: q_l ($\mu\text{g}/\text{m} \cdot \text{h}$), la masa: q_m ($\mu\text{g}/\text{g} \cdot \text{h}$), volumen: q_v ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$) o por unidad: q_u ($\mu\text{g}/\text{u} \cdot \text{h}$).

Se tiene que entender que se crea una atmósfera bajo unas condiciones determinadas y normalizadas para poder compararlas con escenarios reales pero en ningún caso reproducen la realidad totalmente.

Por otra parte, otros ensayos realizados en desecadores usados como cámaras en donde se controlan factores como la HR y la T [232], alcanzándose un ambiente en equilibrio, también han sido aplicados a este tipo de estudios de análisis de contaminantes [33] y estudios de corrosividad [39, 61]. También hay otras normas ISO que hacen alusión a la determinación de COV en pinturas y barnices pero que usan otros procedimientos para su detección [286, 287].

En líneas generales, las mediciones de emisiones pueden realizarse con el objetivo de obtener información de las emisiones específicas de los materiales, determinar la influencia de factores como la temperatura, humedad relativa o velocidad de intercambio de aire para la emisión de contaminantes, crear modelos para predecir las emisiones que tendrán lugar en interiores, comparar distintos materiales y productos para evaluar las emisiones correspondientes y sus ventajas e inconvenientes, etc. [116]:

La primera cámara de ensayo del tamaño de una habitación se desarrolló a mediados de los '70 dentro de las investigaciones que se estaban llevando a cabo con respecto a las emisiones de formaldehído por materiales hechos en madera como los aglomerados. Actualmente su uso se ha extendido a los COV por las altas emisiones que tienen lugar en interiores, el uso de nuevos materiales y productos en la fabricación de muebles/edificios y sus efectos en la salud. La reducción de tamaño de estas cámaras se debe fundamentalmente a una cuestión práctica. Normalmente los tamaños varían entre 50 m^3 y $0,020 \text{ m}^3$, pero quizá el más habitual por cuestión de simplicidad de cálculo sea la de 1 m^3 . Los materiales que se usan para su construcción son habitualmente el vidrio y acero inoxidable.

Observando los resultados presentados en los capítulos anteriores, se decidió evaluar cuáles podrían ser las principales causas de presencia de los contaminantes identificados en los museos, a qué tipo de metales del patrimonio afectan principalmente, en qué concentraciones y para qué tiempos, por lo que se realizaron ensayos de laboratorio en varias instituciones:

- » El departamento de Química Analítica de la Universidad de Strathclyde en Glasgow (Escocia), bajo la tutela de la Dra. Gibson.
- » El Fraunhofer Institute for Wood Research (WKL) en Brunswick (Alemania), bajo la supervisión del Dr. Salthammer.

A continuación se pasarán a describir los ensayos de manera independiente, exponiendo los resultados y discusión. Para finalizar se compararán los resultados en base a los objetivos planteados.

2. Ensayos de emisiones de los materiales de fabricación de las vitrinas

2.1. Metodología experimental

Se recopilaron materiales de los museos con los que se estaba colaborando, especialmente de aquellos en los que se había demostrado una presencia alta de ácidos orgánicos, para evaluar si la causa directa de dichas emisiones eran los materiales de composición de las vitrinas. Se intentó igualmente analizar distinto tipo de materiales para cubrir el mayor espectro posible, tal y como se presenta en la tabla 21.

Tabla 21: Muestras analizadas, sus características técnicas y ubicación en los museos.

Museo	Muestra	Descripción	Ubicación
Museo Arqueológico Nacional	MN1	Simopor® (PVC)	Interior de vitrinas
	MN2	Fragmento de plinto negro. DM.	Vitrina de la exposición temporal dedicada a tesoros
	MN3	Fragmento de aglomerado con ignifugante	Recubrimiento en paredes
	MN4	Fragmento de madera recubierto con madera tropical	Recubrimiento de paredes
Museu de Prehistòria de València	PV1	Fragmento de DM	Material de fabricación de las vitrinas
Museo del Traje - CIPE	TR1	Fragmento metálico recubierto con pintura gris	Material de estantería de almacén
Museo Frederic Marès	MA1	Fragmento metálico con pintura	Material de estantería de la exhibición
Museu Arqueològic de Burriana	BU1	Fragmento de aglomerado de madera	Material de fabricación de vitrinas

En este epígrafe podemos distinguir dos series de ensayos diferentes:

- Los ensayos realizados en la universidad de Strathclyde en Glasgow, en donde se analizaron las emisiones a través de métodos pasivos y se llevaron a cabo también análisis de corrosividad.
- Los llevados a cabo en el Fraunhofer WKI en Brunswick que fueron activos, utilizando micro-cámaras.

A) Mediciones de emisiones de contaminantes mediante métodos pasivos. Metodología

Se acondicionaron 8 desecadores con distintos volúmenes, ubicándose las muestras tal y como se expone en la tabla 22 y en la imagen 23:

Tabla 22: Exposición de las muestras con la nomenclatura utilizada, tamaño de muestras y volumen del desecador.

Muestra	N° muestras	Tamaño de muestra (cm)	Volumen (L)
MN3	10	6,5 cm ³	15
PV1	10	1,2 cm ³	15
MA1	1	3 x 2,7 x 6,8	5
MN1	10	1,4 cm ³	5
MN2	10	4,9 cm ³	15
MN4	10	5,2 cm ³	15
TR1	1	4,6 x 3,5 x 5,8	6
Blanco	-	-	10



Imagen 23: Disposición de los 8 desecadores en el laboratorio con los materiales a analizar junto a las tiras Dancheck®.

El laboratorio no contaba con un control de la humedad relativa y temperatura, pero se mantuvo una HR estable dentro de los desecadores del 75,5% mediante el uso de NaCl en disolución saturada [232].

Se colocó una tira Dancheck® en cada desecador al inicio del ensayo, comprobándose al color a las 24 horas de estabilización tal y como se ha descrito en la metodología del capítulo I.

Los análisis de las emisiones y la metodología se describen en la tabla 23 pero, para la obtención del 2,4 dinitrofenilhidracina (DNFH) o reactivo de Brady recristalizado se disolvió una cantidad de 2 g en 200 ml de etanol caliente (~50°C), filtrándolo a través de un embudo Büchner, aclarándolo con alcohol frío y dejándolo recristalizar. Estos pasos se repitieron dos veces.

Tabla 23: Análisis realizados de las atmósferas dentro de los desecadores con sus correspondientes técnicas.

Análisis	Tubos de difusión	Tiempo expo.	Filtro	Extracción de los filtros para análisis	Cromatógrafo (datos técnicos)	Eluyente
Ácido acético y fórmico	Tubos de Palmes de 7,1 cm (L) x 0,95 cm ² (A) 2 filtros de malla de acero inoxidable (Gradko Ltd. UK) Tapones de polietileno Tubos de polimetilmetacrilato	24 h y 2 semanas	40 µl disolución 1M KOH y etilenglicol dimetil éter 10% v/v	5 ml de agua Milli-Q + ultrasonidos	Cromatografía iónica Dionex DX100, columna AG4A (Dionex, UK)	Tetraborato disódico decahidratado (BDH, Poole, UK), 6 mm a 2 ml/min
Formaldehído	Tubos de Palmes de 7,1 cm (L) x 0,95 cm ² (A) Filtros Whatman 13 mm Tapones de polietileno Tubos de polimetilmetacrilato	96 h y 2 semanas	60 µl disolución 150 mg 2,4 DNFH recristalizado, 5,25 ml acetonitrilo y 0,25 ml de ácido ortofosfórico	3 ml acetonitrilo	HPLC Varian 2510 HPLC Pump. Detector Varian 2550 Variable λ. Spectra-Physics SP4270 Integrator Jeringa fija Speck&Burke analytical 50ul. Columna 100x3mm 5µ Hypersil™ HS C8.	Acetonitrilo al 30% en agua Milli-Q, 1,3 ml/min
COV	Tubos Tenax TA™	10 días	Tenax TA™	TDU, desorción a 300°C durante 5' pasando a una trampa fría de Tenax TA™ a -30°C. Posteriormente es calentada a otros 300°C durante 5'. El volumen aproximado del gas inyectado es del 0,58%	GC Perkin-Elmer Aytosystem XL, MS Turbo Mass Gold, columna Perkin Elmer SMS Elite (dimetilpolisiloxano -5% difenil)	Helio como gas portador 1ml/min

La reacción entre el formaldehído y el 2,4-DNFH implica una adición nucleofílica al grupo carbonilo seguida de la remoción del agua. Con el objetivo de conseguir la protonación del grupo carbonilo antes del ataque nucleofílico es importante la presencia de un ácido por lo que se añade en la disolución ácido ortofosfórico. En este caso no se usó humectante como la glicerina tal y como expone la norma UNE-ISO 16000-4: 2006 [108] porque en algunos casos puede llegar a falsear los resultados de los análisis y la literatura apunta a que no hay diferencias entre el adicionarlo o no [288].

En el caso de los tubos Tenax TA™, se acondicionaron previamente mediante una unidad de desorción térmica (TD) Perkin-Elmer TurboMatrix.

Se utilizaron productos químicos de Sigma-Aldrich y, en el caso del acetonitrilo, se utilizó de la misma marca pero de uso para el HPLC.

Para el cálculo de las concentraciones de ácido acético y fórmico se aplicó la misma metodología que la explicada en el capítulo I, exponiéndose dos tubos de Palmes por desecador.

En el caso del formaldehído también se expusieron dos tubos de Palmes por desecador y se expusieron otros dos en el laboratorio para medir la posible contaminación en el ambiente que pudiera falsear los resultados. Se ha calculado la concentración a partir del área de los picos proporcionados por el software, aplicando la ecuación:

$$Y = mX + b \quad [\text{Ec. 45}]$$

Siendo Y el área de pico, m la pendiente, X la concentración de la muestra (µg) y b la intersección con el eje y.

La concentración (X) será la cantidad de formaldehído detectado por ml de la muestra inyectada. Se calibró el HPLC diariamente con disoluciones de 4, 8, 16 y 20 µg/m³.

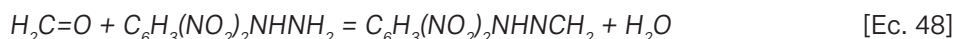
Los blancos depositados en un desecador vacío y bajo las mismas condiciones de HR que el resto sirvieron de referencia, aplicándose su cálculo de la siguiente forma, teniendo en cuenta de que de los pares de tubos se realiza una media:

$$C_{\text{tubo}} - C_{\text{blanco}} = C_{\text{final}} \quad [\text{Ec. 46}]$$

Posteriormente se calcula la cantidad de formaldehído contenida en la muestra, por lo que se aplica el volumen de acetonitrilo (3ml) usado para extraer el analito de los filtros:

$$C_{\text{final}}(\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}) \cdot V_{\text{acet}}(\text{ml}) = C_{\text{form}}(\mu\text{g}) \quad [\text{Ec. 47}]$$

Correspondiendo C_{form} a la concentración del formaldehído adicionado a la molécula de 1,2-DNFH (a partir de ahora F-DNFH), reaccionando de la siguiente forma:



Se tendrá por tanto en cuenta la masa del F-DNFH y su masa molar (210 g/mol) para el cálculo de la concentración de formaldehído, sustrayéndola y aplicando posteriormente las mismas ecuaciones que en el caso presentado para calcular la concentración de ácidos orgánicos en el capítulo I [Ec. 25] [288]. Teniendo en cuenta que tanto la A como la L eran de las mismas dimensiones que en la metodología anterior, que D es el coeficiente teórico de difusión del formaldehído ($1,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) y el tiempo de exposición (s) fue de 96 horas y 2 semanas (t).

En el caso de los COV se hizo una aproximación semi-cuantitativa tomando como equivalente el tolueno [56]. Se realizó una curva de calibración tomando como referencia 50, 100, 150 y 200 ng del contaminante y calculando a partir de una regresión lineal con el área de pico. Para la identificación de los componentes se usó la biblioteca NIST08 [288]. En este caso también se calculó la velocidad de muestreo para conocer el volumen de muestreo según la ecuación ya planteada en el capítulo I [59]. Siendo SR la velocidad de muestreo (cm^3/s), D el coeficiente de difusión del tolueno ($0,087 \text{ cm}^2/\text{s}$), A el área del tubo Tenax ($0,238 \text{ cm}^2$) y L la longitud del tubo hasta la resina Tenax (1,5 y 3 cm por cada extremo).

Por tanto, uno de los lados del tubo tendría una velocidad de muestreo aproximada de $1192,32 \text{ cm}^3/\text{d}$ y la otra de $596,16 \text{ cm}^3/\text{d}$. Teniendo en cuenta que la exposición fue de 10 días el volumen de muestreo total aproximado fue de 18 dm^3 . El límite de cuantificación se mantuvo por encima de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pero en algunos casos se han destacado algunos contaminantes que pueden considerarse significativos por las emisiones de ciertos materiales (como el ácido acético o el α -pineno), que se consideraron COV diana [109].

Se realizó una regresión lineal para cada uno de los analitos y poder cuantificarlos (tabla 24). El calibrado se hizo para cada tanda de análisis según el tiempo de exposición. En el caso de los Tenax deberían de considerarse unas concentraciones semi-cuantitativas ya que se han estimado los COV en relación con el tolueno como equivalente.

Tabla 24: Calibrado de cada analito realizado en todas las tandas de análisis según el tiempo de exposición indicado.

Analito	Tiempo	R2
Ácido acético	24 h	0,9984
	2 semanas	0,9964
Ácido fórmico	24 h	0,9968
	2 semanas	0,9968
Tolueno	10 días	0,995
Formaldehído	96 h	0,9979
	2 semanas	0,9985

Se expusieron también durante un periodo de un mes probetas de Pb y Cu en los desecadores donde se estuvo midiendo (imagen 24). Se colocaron dos probetas de Pb y dos de Cu en cada uno de ellos, sirviendo un desecador como blanco y en donde se expusieron el mismo número de muestras con la HR controlada, como en el caso anterior. La metodología utilizada en la preparación de las probetas metálicas fue la misma que la usada en el capítulo II de estudio de la corrosividad ambiental). Los análisis fueron gravimétricos, pesándose las probetas antes y después de la exposición, teniendo como referencia el blanco (se utilizó la misma metodología de la norma ISO 11844 detallada en el capítulo II).

También se analizaron las probetas mediante reducción potenciodinámica y galvanostática, calculándose posteriormente los espesores de las capas de corrosión a partir de la ley de Faraday [Ec. 34].



Imagen 24: Medición de ácidos orgánicos, formaldehído y COV, mediante tubos de Palmes y tubos Tenax, además de la corrosividad ambiental a partir de la exposición de probetas metálicas.

B) Mediciones de emisiones de contaminantes mediante métodos pasivos.

Resultados y discusión:

Durante las primeras 24 horas de estabilización de los desecadores se pudo comprobar cómo existía en algunos de ellos presencia de emisiones ácidas gracias a la exposición de las tiras Danchek®, tal y como se observa en la tabla 25 según la calificación dada por el fabricante del pH ambiental. Es por tanto en En los tres materiales del MAN, menos en el Simopor®, es donde se han detectado variaciones en las tiras Danchek® y, por tanto, presencia de acidez en esos tres desecadores tal y como se muestra en la tabla 25.

Tabla 25: *pH correspondiente a cada material expuesto con tiras Danchek® durante 24 h.*

Material	Ph
MN3	~4,4
PV1	6
MA1	6
MN1	6
MN2	~4,4
MN4	~4,6
TR1	6
Blanco	6

Con respecto a los ensayos gravimétricos y tal y como se representa en la figura 43, se observa un incremento significativo de la masa en el caso del Pb, especialmente, en el desecador de MN3 y MN4. Hay que tener en cuenta que la HR era del 75,5%, más elevada que la media de los museos estudiados, acelerando los procesos de corrosión respecto a éstos. De hecho, en la evaluación de la corrosividad para el caso del Cu, el mismo blanco dio una corrosividad alta (tabla 26). Hay que considerar que, a pesar de tener una velocidad de corrosión calificada como alta, el error de las medidas gravimétricas entraría dentro del incremento de masa detectado en los casos de las probetas de cobre, por lo que no resultarían significativos.

Tabla 26: *Determinación de la categoría de corrosividad de cada atmósfera (UNE-EN ISO 11844).*

Muestra	Categoría de corrosividad
MN3	IC5
PV1	IC4
MA1	IC3
MN1	IC3
MN2	IC4
MN4	IC5
TR1	IC3
Blanco	IC3

Además, analizando las concentraciones de contaminantes se puede observar un predominio del ácido fórmico y formaldehído, especialmente en el caso de MN3 y MN4. También se puede establecer una relación directa del incremento de masa del Pb con la presencia de contaminantes, principalmente en el caso del ácido fórmico y formaldehído. Asimismo, el hecho de que no se detecte ácido acético y fórmico tras 24 horas, puede deberse a que no se hubiera alcanzado un equilibrio dentro del desecador pero, teniendo en cuenta los cálculos de S_R (*sampling rate*) explicados en el capítulo I, sí que podría detectarse por el volumen de los desecadores. Seguramente la razón se deba a los mecanismos de emisión de los materiales (si $kg \ll ks$) [Ec. 3] y, por tanto, sería necesario tener en cuenta la difusión tanto a través del material, como dentro del desecador y, por ende, también en el tubo de difusión. Por otra parte, se ha detectado formaldehído tras 96 horas y 2 semanas, por lo que se presupone que los materiales siguen emitiendo. Solamente en el caso de MN4 decrece ligeramente la concentración por lo que se puede presumir que su emisión será decreciente con el tiempo. Es por ello que, dentro de los desecadores con presencia de formaldehído, este material (MN4) sería el menos agresivo con el paso del tiempo.

También resulta interesante destacar el hecho de que haya una mayor presencia de ácido fórmico que acético, lo que resulta coherente con lo que se había observado en los resultados mostrados previamente del estudio de estos contaminantes en los museos españoles (capítulo I). Algo que, en comparación con el resto de museos estudiados en la literatura científica extranjera tal y como ya se ha mencionado, es totalmente lo opuesto. Tal y como se observa en la tabla 4 presentada al inicio de este trabajo, las concentraciones de ácido acético con respecto al fórmico son muy superiores en los estudios de análisis de museos recopilados por el autor [151].

Por otra parte, el uso actual de materiales como el DM, que es el principal que se ha analizado en esta parte del trabajo, debido a su tratamiento y uso de resinas basadas principalmente en el formol y formaldehído emiten tanto ácido fórmico como formaldehído⁷⁰. Según la Asociación de investigación técnica de las industrias de la madera, las fibras de madera usadas en España son los pinos y eucaliptos pero existen DM confeccionados con fibra de haya o roble. De esta manera, podrían ser una fuente de ácido acético ya que, como se ha mencionado también con anterioridad, las barreras que suelen usarse para limitar las emisiones de formaldehído no suelen afectar a las emisiones de acetaldehído y, por ende, ácido acético.

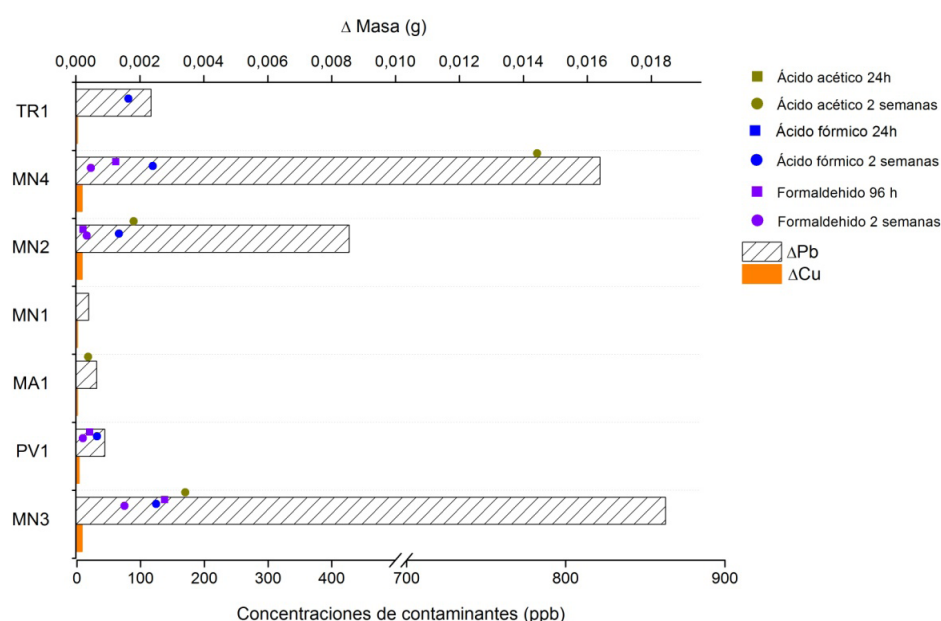


Figura 43: Comparativa entre el incremento de masa de los análisis gravimétricos y las concentraciones de ácido acético, fórmico y formaldehído.

Los análisis de COV mediante Tenax® demostraron una amplia presencia de contaminantes, sobre todo para el MN3, PV1 y MN4, destacando compuestos como el α -pineno que es un COV diana. Como se puede observar, en el caso del blanco se detectó presencia de COV en el desecador y por ello se utilizó un pre-blanco sin exponer en desecador, comprobándose cómo la presencia de timol en este tubo como en el resto se debe a una contaminación del equipo. En este caso se desestimará la presencia de timol y naftaleno puesto que se debe a pruebas que se estaban desarrollando en el laboratorio.

⁷⁰ Según el Consejo Superior de Colegios de Arquitectos de España, la composición de los adhesivos suele ser de urea-formal (UF), urea-melamina-formol (MUF), fenol-formaldehído (PF) e isocianatos (PMDI).

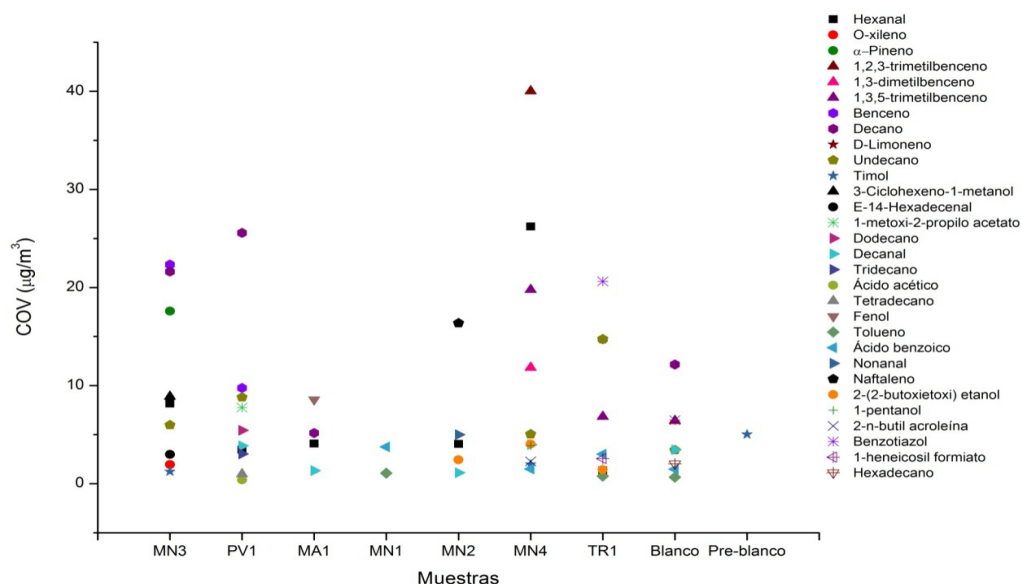


Figura 44: Concentración de COV en cada uno de los desecadores analizados mediante Tenax TA®.

En las figuras 44 y 45 se presentan los compuestos totales y se ha destacado mediante una cruz en qué desecador tenían una mayor concentración (figura 45). De esta forma se puede observar con claridad que las muestras MN3 y MN4 son las que emiten una cantidad total de COV mayor. Además, el decano, 1,2,3-trimetil benceno y el hexanal son los COV con mayor concentración total. Hay que tener en cuenta que estas concentraciones son semi-cuantitativas pero esta información es orientativa para evaluar estas emisiones y, sobre todo, determinar los COV diana que nos puedan interesar en los análisis de la corrosividad.

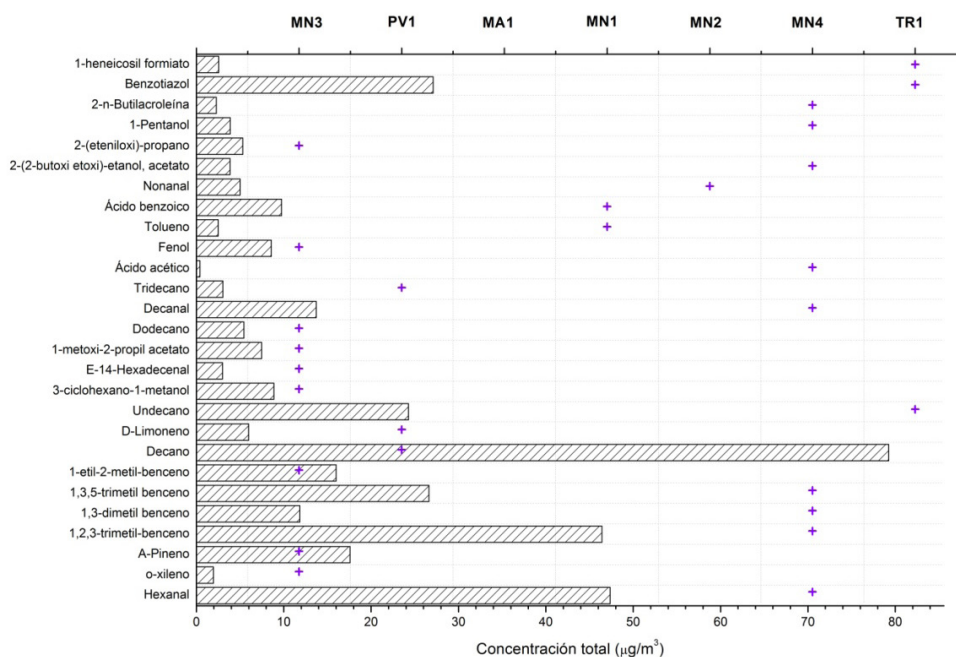


Figura 45: COVT de cada uno de los contaminantes para todos los desecadores con un claro predominio del decano.

La presencia de benzotiazol es bastante significativa ya que, junto al benzotiazol (BTA) es uno de los inhibidores más utilizados para el Cu [290]. Su presencia con el material TR1 hace pensar que haya sido aplicado como inhibidor en la pintura del fragmento metálico, llegándose a emitir en el interior del desecador y, por tanto, también influyendo en ese ambiente y en la corrosión de las probetas metálicas expuestas. Por otra parte, el hecho de que también se haya

detectado en el desecador utilizado como blanco hace pensar en una posible contaminación o que se haya quedado dentro del sistema de GC-MS tras el análisis anterior.

También ha de tenerse en cuenta la presencia de α -pineno y D-limoneno en la corrosión de metales, ya que los dos están presentes en la composición de inhibidores “verdes” basados, principalmente, en aceites esenciales [291-293, 315]. Por ello, el estudio comparativo de los análisis gravimétricos y de reducción electroquímica han sido de gran ayuda para analizar este posible efecto inhibidor.

En la reducción potenciodinámica de las probetas de Cu (figura 46), se han podido identificar los siguientes picos que también se habían identificado en los análisis del capítulo II:

- » $\sim -570 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ atribuido a Cu_xO como en los casos presentados en el capítulo II.
- » $\sim -660 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ atribuido a $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- » $\sim -800 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ el más evidente e identificado como Cu_2O .
- » $\sim 1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$ relacionado con la presencia de formiatos o acetatos de cobre.

En general hay un predominio de Cu_xO , exceptuando en el caso de MN3, en donde el pico principal es el correspondiente al de $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Por otra parte, la reducción clara de la cuprita (Cu_2O) aparece en MN1. Resulta importante destacar el caso de MN2 y MN4 ya que la amplitud y poca definición del amplio pico a $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$ tal y como se ha mencionado con anterioridad, se puede vincular con formiatos/acetatos de Cu.

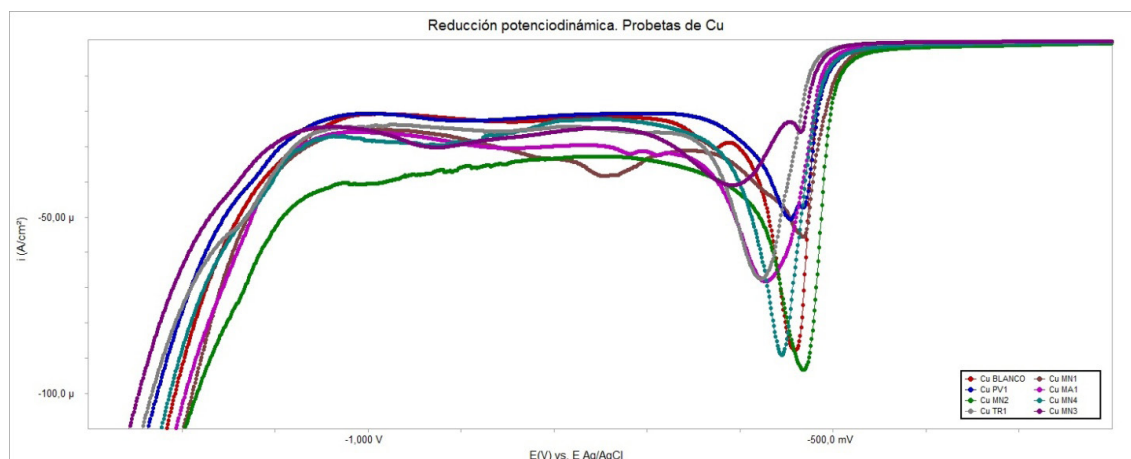


Figura 46: Reducción potenciodinámica de las probetas de Cu expuestas a distintos ambientes provocados por las emisiones de los materiales de las vitrinas de los museos. $E(V)$ vs. $E_{\text{Ag/AgCl}}$.

Comparando estos resultados con los ensayos gravimétricos, se puede observar cómo la correlación es bastante buena, especialmente en el caso de los ambientes más corrosivos como MN3 y MN4, donde el pico de reducción a $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$ aparece más claramente definido que en el resto de muestras.

Por otra parte y haciendo alusión al posible efecto inhibidor de ciertos compuestos a los que se ha hecho referencia, es difícil llegar a una conclusión clara puesto que la interacción con el resto de contaminantes en el desecador hace complicada la discriminación de las reacciones. Pero, comparativamente, tanto el primer pico de reducción en $\sim -570 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ de TR1 como MA1 aparece ligeramente desplazado en sentido catódico del blanco y del resto de probetas, siendo ambas muestras fragmentos metálicos con pintura.

En el caso del Cu, no destaca ninguna probeta de manera significativa, observándose en el caso de MN4 una reducción bastante homogénea de diferentes productos de corrosión y, en el caso de MN3 y MN2, curvas de reducción más definidas. A diferencia del capítulo anterior, no se han podido calcular los espesores de los productos de corrosión de los rellanos de la reducción galvanostática ni para el caso del Cu ya que en algunos casos las curvas no

aparecían muy claras (figura 47) y, para establecer una comparativa con el Pb, se ha decidido calcular la carga de nuevo (tabla 27).

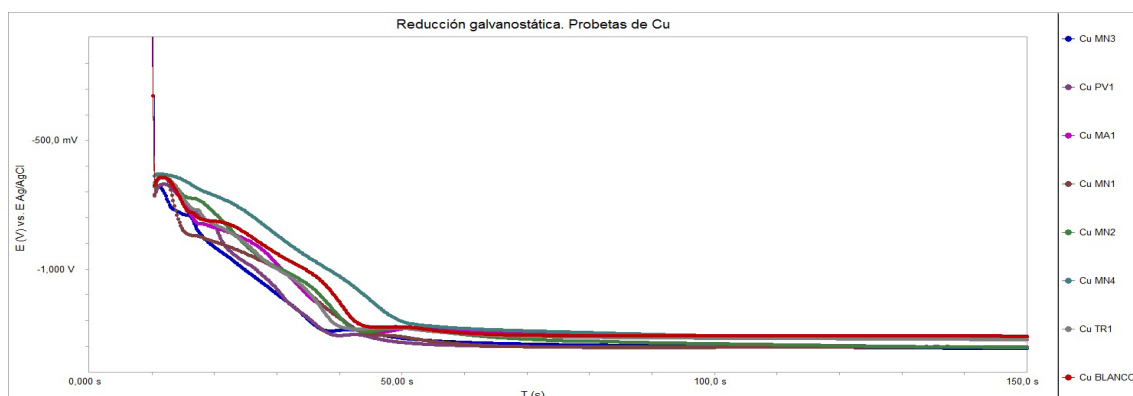


Figura 47: Reducción galvanostática de las probetas de Cu expuesta a los distintos ambientes creados por las emisiones de los materiales procedentes de las vitrinas de los museos que han colaborado en la investigación.

En el anexo III se presentan las distintas gráficas comparativas de reducción potenciodinámica de las probetas de Cu con el blanco.

Con respecto a la reducción potenciodinámica, en el caso del Pb, se pueden destacar varios picos que se han identificado en el capítulo II:

- » $\sim -520 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, identificado como en los casos anteriores como PbO (litargirio o masicote).
- » $\sim -600 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ para los carbonatos de plomo: cerusita (PbCO_3), hidrocerusita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) o plumbonacrita ($6\text{PbCO}_3 \cdot 3\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{PbO}_2$).
- » $\sim -800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, en este caso se tiene que suponer que hay un desplazamiento anódico del pico posterior a $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, definiéndose por la mayor concentración. Aparece exclusivamente en las probetas de MN3 y MN4.
- » $> \sim -1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ para la reducción de la hidrocerusita, como se ha visto en el capítulo anterior y otros productos solubles como los acetatos/formiatos de Pb.

En líneas generales predominan los óxidos de plomo así como el pico de $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ para todos los casos menos para MN1 y MN4.

En la figura 48 se compara la reducción de OTEIZA II del capítulo anterior con los picos de MN1 y MN4. El desplazamiento a valores más catódicos en el caso de MN3 es bastante significativo y puede ser atribuido a un mayor espesor de los productos de corrosión. Estas dos probetas son las que alcanzan intensidades mucho mayores (máximos de -3 mA/cm^2 para el caso de MN3). De hecho, mediante esta comparativa se demostraría la reducción de los carbonatos formados, según la literatura científica, de una manera poco homogénea sobre la plumbonacrita, especialmente en ambientes más corrosivos, dando lugar una capa homogénea de productos de corrosión. El resto de gráficas de reducción potenciodinámica del Pb frente al blanco se encuentran en el anexo III de este documento.

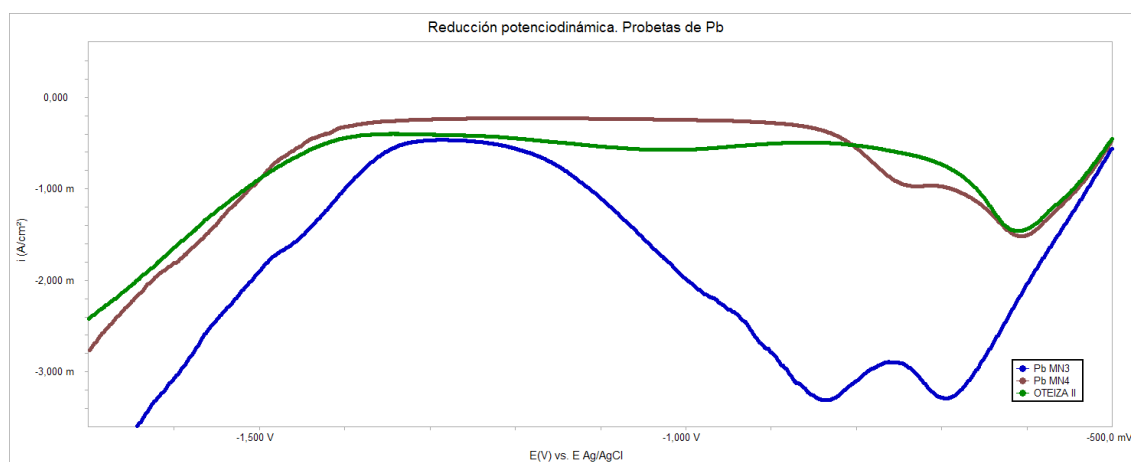


Figura 48: Comparativa de MN3, MN4 y OTEIZA II para observar la reducción de los carbonatos a distintos potenciales.

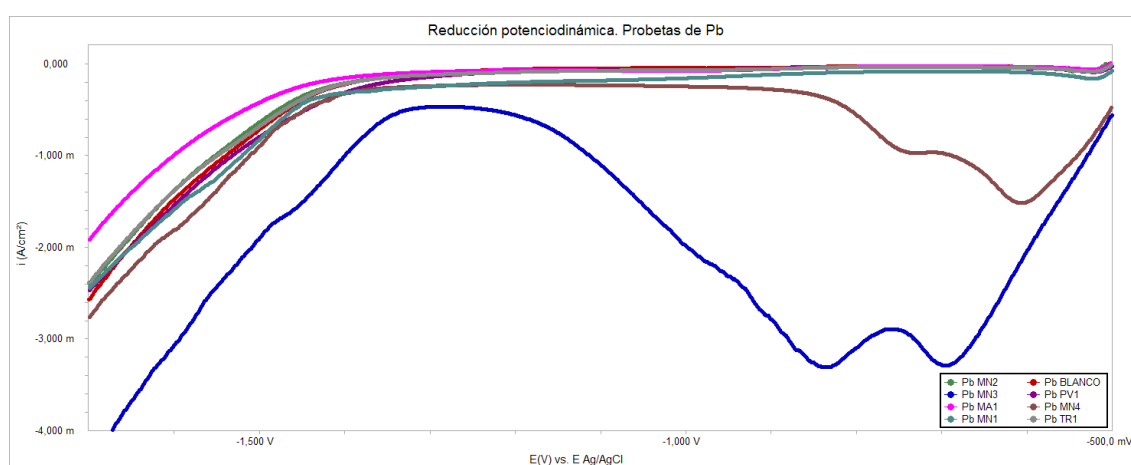


Figura 49: Reducción potenciodinámica de las probetas de Pb expuestas en los desecadores en la universidad de Strathclyde a un ~75% de HR.

Analizando la figura 49, se puede observar que destacan principalmente las probetas de MN3 y MN4, en donde hay una reducción clara de todos los productos de corrosión, identificándose como carbonatos de Pb (plumbonacrita, hidrocerusita o cerusita) y enmascarando la posible reducción del PbO. En ambas reducciones no se puede distinguir si se habrían reducido acetatos o formiatos de Pb. Según los análisis mediante tubos de Palmes, la presencia de ácido acético dentro de los desecadores era mayor y, por ende, quizá se habrían formado acetatos de Pb pero, según la literatura, ante la presencia de fórmico también existiría una reactividad principal con el Pb, por lo que se puede deducir que predominarán los formiatos como en los casos del capítulo II.

En este caso también se calculó la carga de la intensidad y tiempo de las reducciones galvanostáticas (figura 50), siendo proporcional a la masa de los productos de corrosión. La tabla 27 presenta los resultados para el Cu y Pb, teniéndose en cuenta para el caso del Pb como en los capítulos anteriores, solamente la primera curva de reducción para el cálculo.

Tabla 27: Carga calculada a partir de la reducción galvanostática de las probetas de Cu y Pb dentro de los distintos desecadores con muestras de material de fabricación de vitrinas. (*) los tiempos de reducción serían mayores.

Muestra	Metal	Q (C)	Metal	Q (C)
MN3	Cu	0,013	Pb	0,152*
PV1		0,012		0,004
MA1		0,011		0,003
MN1		0,011		0,004
MN2		0,011		0,069
MN4		0,013		0,011
TR1		0,01		0,0047
Blanco		0,01		0,038

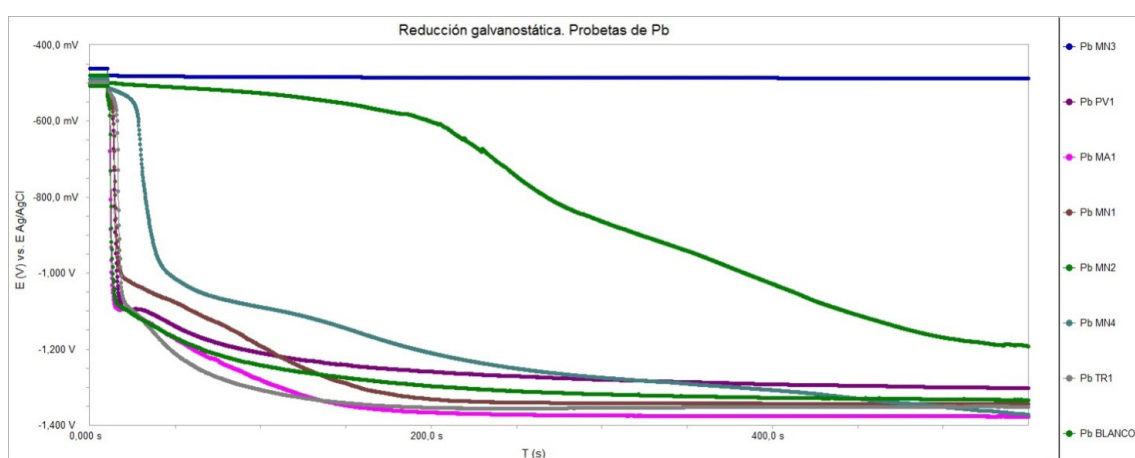


Figura 50: Reducción galvanostática de las probetas de Pb expuesta a los distintos ambientes creados por la exposición de los materiales de las vitrinas de los museos con los que se ha colaborado.

Comparando las gráficas de reducción potenciodinámica, con las de galvanostáticas e, incluso, algunas gráficas del capítulo II, se han atribuido los distintos picos a los productos de corrosión pero la identificación de cada tipo de carbonato, así como la distinción entre formiatos y acetatos, resulta complicada sin podernos apoyar en otra técnica de análisis como XRD o Raman.

Analizando los resultados muestra por muestra, se puede observar cómo, para el MN3 (fragmento de aglomerado con ignifugante de la nueva museografía del MAN) el ambiente posee acidez según la tira de Danckes y esto está en íntima relación con la presencia de ácido acético y fórmico según los análisis mediante tubos de Palmes. Además, evaluando a su vez la velocidad de corrosión, la atmósfera se podría clasificar según corrosividad ambiental como IC5 y, por tanto, muy alta.

La concentración de ácido acético entraría dentro de los límites sugeridos para las colecciones en general pero, en el caso del ácido fórmico, sobrepasaría los establecidos como altos. Asimismo, la concentración de formaldehído durante las primeras 96 horas superarían los límites altos pero, como se ha mencionado, las emisiones van decreciendo con el tiempo por lo que se puede suponer que podrían llegar a reducirse. Enlazando estos resultados con los del segundo capítulo, se reafirma la presencia de ácido acético ya que, en los tres espacios analizados en el MAN con la nueva museografía, daban unas concentraciones de ~100 ppb.

Por otra parte y atendiendo a los resultados de los análisis Tenax, es uno de los ambientes con mayor variedad, destacando como COV diana el α -pineno y D-limoneno (procedentes de

la madera) que, como ya se ha mencionado, pueden tener una acción inhibitoria sobre los metales y, además, el o-xileno, característico de adhesivos (disolvente).

Destaca en la reducción electroquímica del Cu el primer gran pico vinculado al $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, no observándose cuprita pero sí otro pico de reducción al final relacionado con formiatos/acetatos como en los casos anteriormente expuestos. Asimismo, en el caso del Pb, posee los dos picos identificados como carbonatos, reduciéndose casi seguidamente y no existiendo ningún otro pico de reducción posterior $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$ como en los casos anteriores por lo que puede que debido a la gran variedad de COV se hayan formado carbonatos que no den lugar a otro tipo de productos de corrosión como formiatos/acetatos y, por tanto, tengan cierta función inhibitoria ante la acidez ambiental que se mencionaba con anterioridad.

Con respecto a PV1 (fragmentos de DM de la estructura de la vitrina del Museo de Prehistoria de Valencia), la acidez ambiental es menor, tal y como reflejan las tiras Danchek, con unas concentraciones de ácido fórmico más bajas que en el caso anterior (~ 50 ppb). Estas concentraciones entrarían dentro de los límites sugeridos como altos y, en el caso del formaldehído, sí que entrarían dentro de los límites de las colecciones generales (10-20 ppb) observándose, además, un descenso de la concentración a las dos semanas. En cuanto a los análisis mediante Tenax, en este caso sí que se ha detectado una muy baja presencia de ácido acético. A pesar de que el análisis mediante tubos de Palmes y Tenax se han realizado de manera pasiva, la identificación de acético con Tenax es bastante inusual a no ser que haya una gran concentración. Es por ello que se intentará en el siguiente capítulo discernir si PV1 emite ácido acético (por si es un error de la metodología mediante tubos de Palmes) o bajo qué condiciones lo emite.

Con respecto a la corrosividad del ambiente creado por PV1, los análisis gravimétricos dan una clasificación de la atmósfera creada de IC4 y en la reducción potenciodinámica se observa el primer gran pico de reducción vinculado al Cu_xO y un segundo pico $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$ que implicaría la reducción de acetatos o formiatos de Cu. En el caso del Pb se observan dos picos $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag-AgCl}}$, el primero que se puede identificar como carbonatos de Pb en comparación con el blanco y el segundo que estaría en relación con la presencia de hidrocerusita, acetatos o formiatos, como ya se ha mencionado con anterioridad.

El ambiente creado por MA1 (fragmento metálico recubierto de pintura) no muestra acidez según las tiras Danchek aunque sí que hay una baja presencia de ácido acético (~ 20 ppb), por lo que, seguramente, la velocidad de emisión desde el mismo material han sido más lentas que en otros casos. Esta concentración entraría dentro de los límites sugeridos para las colecciones en general. En el caso del resto de COV se identificaron concentraciones muy bajas de aldehídos (decanal y hexanal). Por otra parte, los ensayos gravimétricos sí que demuestran una corrosividad ambiental clasificada como IC3 que, comparándolo con los análisis electroquímicos, en el caso del Cu, se observa un cierto desplazamiento con respecto al blanco en sentido catódico del pico atribuido a Cu_xO , junto con dos pequeños hombros alrededor de $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ correspondientes a $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el pico ancho de Cu_2O . Con respecto al Pb se observa un ligero desplazamiento catódico del pico $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ atribuido a la hidrocerusita pero quizá podría tener alguna contribución de reducción de acetatos.

Para el ambiente MN1 (Simopor®) se encuentran unas características semejantes al caso anterior, ya que el pH y la clasificación de corrosividad es la misma (IC3) pero en este caso no se identificó presencia de ácidos orgánicos o formaldehído. Siendo, además, el ambiente con menor cantidad y concentración de COV aunque sí que se identificó ácido benzoico, un producto que se utiliza para la lubricación y dar mayor flexibilidad a los PVC [293]. Con respecto a los análisis electroquímicos, en el caso del Cu, aparecen solamente los picos de los óxidos de Cu, identificándose el Cu_xO incluso a valores más anódicos que blanco. La reducción del Pb tampoco difiere mucho del blanco, identificándose un primer hombro tras al PbO atribuido a la primera formación de los carbonatos de Pb, pudiendo ser plumbonacrita. Las reducciones galvanostáticas tanto para el Cu como para el Pb muestran un predominio de los óxidos en ambos casos.

El ambiente creado por MN2 (plinto de DM lacado negro) se identificó como ácido por las tiras Danchek ($\sim 4,4$ pH), coincidiendo con los resultados de los análisis de contaminantes ya que las concentraciones de ácido acético y fórmico eran próximas a los 100 ppb en ambos casos.

Por tanto, por encima de los límites recomendados para el ácido fórmico pero el ácido acético entraría dentro de esos límites. En el caso del formaldehído las concentraciones aumentaron ligeramente de las 96 a las 2 semanas y estaban dentro de los límites recomendados en la literatura. Con respecto al resto de COV no había una contribución significativa, exceptuando algunos aldehídos como el nonanal (relacionado con la degradación del DM [95]). Las reducciones electroquímicas mostraron, en el caso del Cu, una posición más anódica que el blanco del pico atribuido al Cu_2O pero la contribución a $\sim -1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ estaría relacionada con la presencia de acetatos o formiatos de Cu, algo que también se observó en el Pb, identificándose también el primer hombro tras el PbO de carbonatos (plumbonacrita), el pico más ancho vinculado a la hidrocerusita y un ligero pico $\sim -1,2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ que se podría vincular a formiatos o acetatos de plomo. Aunque, como ya se ha mencionado en varias ocasiones, es difícil poder atribuir claramente estos picos de reducción a productos de corrosión de estas características. Con respecto a la reducción galvanostática, en el caso del Pb se observó una reducción parecida al caso de BURR II, con una gran área de los productos de corrosión reducidos que se podrían atribuir a carbonatos y que resultaban difíciles de diferenciar de la siguiente reducción que también podría atribuirse a carbonatos o formiato/acetatos. En este caso no se terminaron de reducir todos los productos de corrosión ya que los tiempos que se consideraron estándar para terminar estos análisis se vieron superados, por lo que la estimación de los espesores son aproximados en este caso.

En el ambiente creado por la muestra MN4 (fragmento de madera recubierto con madera tropical) también se identificó acidez con las tiras Dancheck ($\sim 4,6 \text{ pH}$), al igual que mediante los análisis pasivos. Las concentraciones de ácido acético eran muy altas ($\sim 800 \text{ ppb}$), por encima de los límites recomendados y dentro de los clasificados como altos [227]. En el caso del fórmico y del formaldehído también las concentraciones eran altas para los límites recomendados, destacándose que las emisiones del formaldehído decrecieron con el tiempo (de $\sim 60 \text{ ppb}$ a $\sim 25 \text{ ppb}$). Por otra parte, este ambiente es uno de los que tienen mayor variedad de COV, donde predominan los hidrocarburos aromáticos derivados del benceno como los etil benceno, relacionados con los disolventes que pueden proceder de los adhesivos aplicados a esa madera.

La clasificación de la corrosividad según los análisis gravimétricos es de muy alta (IC5), algo que se comprobó también con los ensayos electroquímicos ya que, en el caso del Cu, se identificaron unos potenciales más catódicos para la reducción del Cu_2O , apareciendo un pico cercano a $-1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ que podría vincularse a acetatos debido a la mayor concentración de ácido acético en el ambiente, o a formiatos de cobre. Con respecto a la reducción potenciodinámica del Pb, se observa un primer gran pico de carbonatos (quizá plumbonacrita) con un hombro también identificado como carbonatos que, como se ha visto comparativamente con la probeta de OTEIZA II y la muestra MN3 (figura 57), la reducción de los carbonatos y la posición de los picos a potenciales más anódicos respondería a una formación de una capa compacta de carbonatos que, en el caso de MN3 es clara y, para MN4 parece que está en proceso. En cuanto a las reducciones galvanostáticas, las curvas tanto para el Cu como el Pb están muy poco definidas, obteniendo para el Cu áreas mayores de las curvas que en el resto de muestras.

La última muestra es TR1 (fragmento metálico con pintura) no identificándose acidez dentro del ambiente creado, a pesar de que sí que se analizaron concentraciones clasificadas como altas dentro de los límites sugeridos de ácido fórmico a las dos semanas ($\sim 90 \text{ ppb}$). Esto puede deberse, de nuevo, a las emisiones más lentas de los contaminantes desde el material. Con respecto al resto de COV ya se ha destacado la presencia de benzotiazol, producto que se usa como biocida en pinturas y recubrimientos [295] y que, además, es un inhibidor de la corrosión [289]. De hecho, otro de los COV identificados es el 1-heneicosil formiato, pudiendo relacionarse con el ácido fórmico presente.

Con respecto a la corrosividad, se ha clasificado como IC3 según los ensayos gravimétricos, comprobándose con los electroquímicos una reducción, en el caso del Cu, del Cu_2O a potenciales más catódicos que el blanco y un mayor pico atribuido al Cu_2O . En el caso del Pb, no hay una gran diferencia con respecto al blanco.

En líneas generales se puede establecer, por tanto, que los ambientes más corrosivos para el Cu son MN3 y MN4 y, para el Pb, MN3 y MN2.

C) Mediciones de emisiones de COV mediante método activo. Metodología

En este caso se empleó una micro-cámara (μ -CTE) con un volumen interior de aproximadamente 45 ml construida por Markes Int. [295]. Consiste en 6 cámaras de acero inoxidable de aproximadamente 4,5 cm de diámetro, con el objetivo de, al reducir el tamaño, también disminuir el tiempo de muestreo (imagen 25). Igualmente, debe entenderse este método como complementario al uso de cámaras convencionales pero proporciona una información muy importante en el caso de materiales o productos de baja emisión. Todas poseen un flujo continuo de aire sintético controlado que puede ser cambiado según las condiciones que se quieran establecer. La relación entre el caudal del aire y la presión es casi lineal. El equipo, de hecho, permite la selección de un caudal bajo o alto (10-70 o 50-500 ml/min). En nuestro caso se usó un caudal de 200 ml/min.

Las μ -CTE pueden precalentarse a determinadas temperaturas, normalmente a 23°C (considerándolo temperatura ambiente) y 60°C (ensayo acelerado), que son las que se han establecido para los ensayos. Además, en la tapa superior cuentan con un dispositivo para insertar un tubo de adsorción, Tenax TA®. Estos dispositivos pueden usarse como si fuera una célula, adaptándose el anillo de la tapa a la superficie del material.

Posteriormente se analizaron los tubos Tenax TA® mediante una unidad de desorción térmica ATD 400 (Perkin Elmer) en unas condiciones de 320°C, 10 minutos y una GC 6890N Network (Agilent Technologies) acoplada a una MS MSD 5972 (Agilent Technologies). La columna usada fue una HP-5 MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Los analitos fueron identificados según el espectro de masas obtenido según la biblioteca PBM [296]. Para calibrar se usó el modelo de regresión lineal [297] y el límite de cuantificación fue de 1 μ g/m³.

Se analizaron cinco de las siete muestras que se analizaron en el caso anterior: PV1, MN3, MA1, MN2 y MN1, a las que se añadió BU1. Como se ha mencionado, se realizaron dos muestreos:

- » Uno primero a 23°C, que se consideró temperatura ambiente.
- » 60°C, como si fuera un ensayo acelerado.



Imagen 25: Foto de las microcámaras de análisis activo del Fraunhofer WKI Institut.

2.2. Resultados y discusión

Para las muestras analizadas a 23°C solamente se identificaron siete contaminantes, como se puede observar en la siguiente gráfica. Hay que destacar las probetas MN3, MN2 y MN4, donde se ha identificado la presencia de ácido acético, además del α -pineno en el caso de MN3, del m,p-xilol para el MN2 y del MEK para el PV1 como COV diana (figura 51).

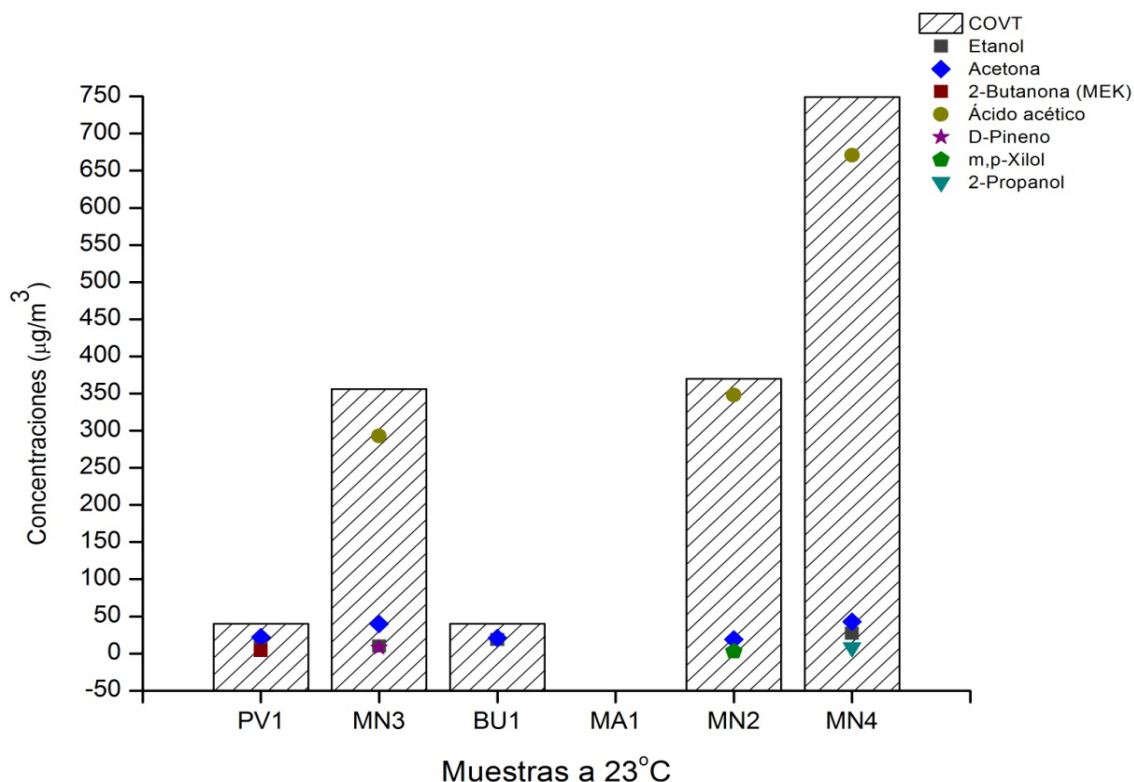


Figura 51: Comparativa de las concentraciones de COV y los COVT analizados a 23°C mediante micro-cámara.

Posteriormente se efectuaron mediciones a 60°C, llamando la atención el hecho de que se encuentre ácido acético en todas las muestras menos en MA1 (de la que sólo se ha identificado ácido nonanoico) (figura 56). En el caso del PV1, destaca la presencia del ácido acético por su gran concentración pero también MEK y acetona, ya identificadas anteriormente. Además, la presencia de m,p-xilol también es significativa (figura 52).

Con respecto al MN3 destacan tanto el ácido acético, como la acetona y α -pineno, no encontrándose grandes diferencias en cuanto a concentración se refiere con las mediciones a 23°C (figura 53).

Para MN2 destaca la presencia de ácido acético y fórmico a concentraciones bastante similares, al igual que para el caso de m,p-xilol (figura 54).

Lo mismo sucede en el caso de MN4, donde la presencia de ácido acético sigue siendo evidente y se incrementa en comparación con el resto de COV identificados a 23°C (figura 55).

Finalmente, en el caso de BU1, el ácido acético aparece a 60°C, junto con la acetona identificada con anterioridad (figura 57).

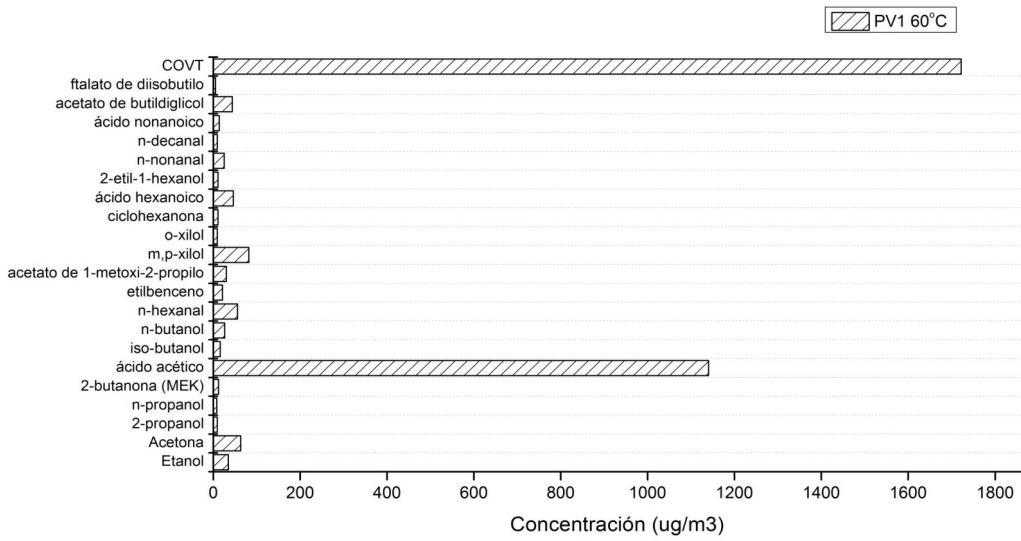


Figura 52: Concentraciones de COV y COVT para la muestra PV1 a 60°C.

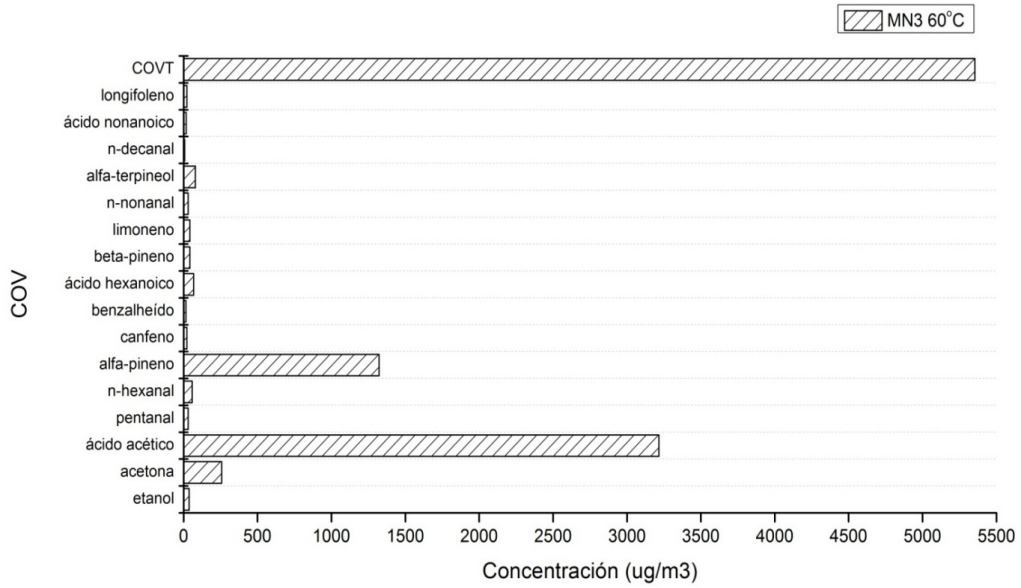


Figura 53: Concentraciones de COV y COVT para la muestra MN3 a 60°C.

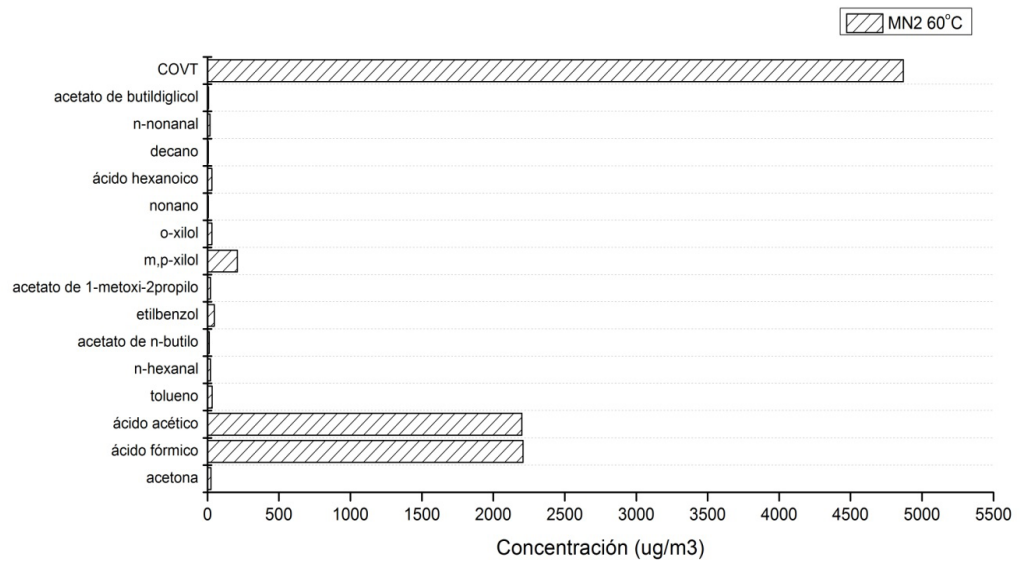


Figura 54: Concentraciones de COV y COVT para la muestra MN2 a 60°C.

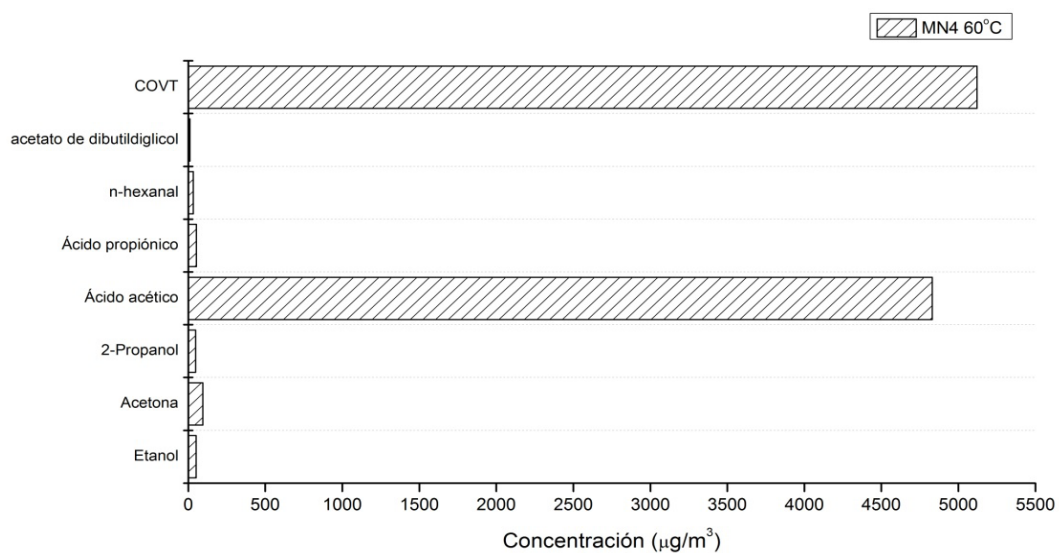


Figura 55: Concentraciones de COV y COVT para la muestra MN4 a 60°C.

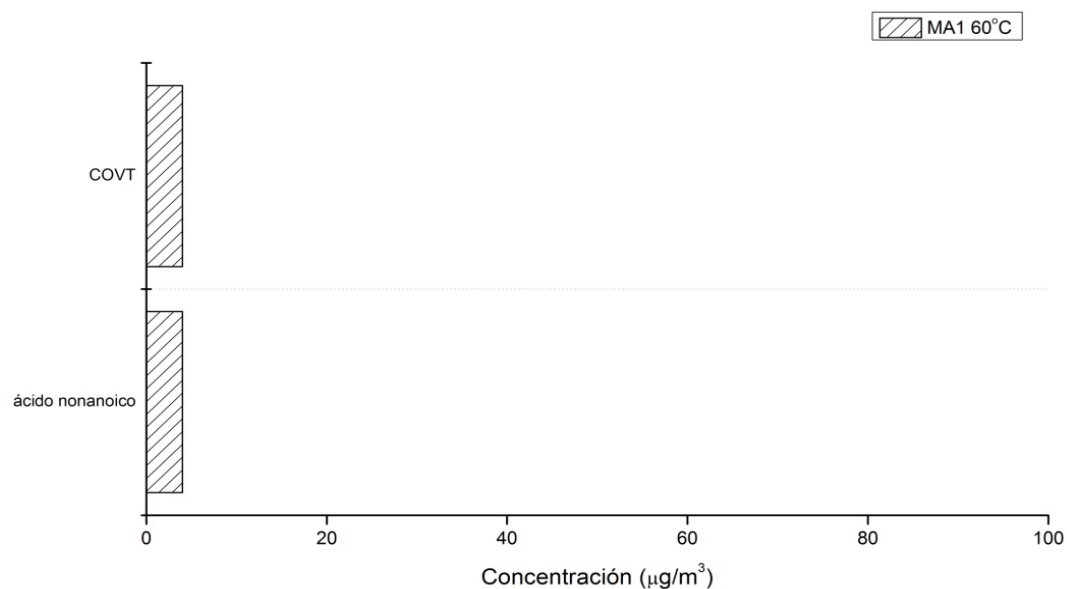


Figura 56: Concentraciones de COV y COVT para la muestra MA1 a 60°C.

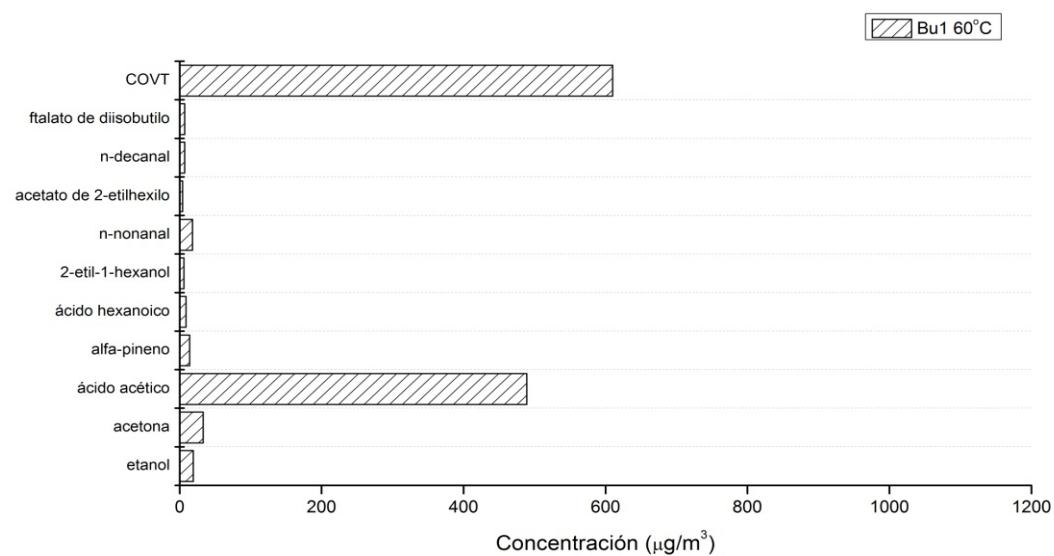


Figura 57: Concentraciones de COV y COVT para la muestra MA1 a 60°C.

Atendiendo a estos resultados, se podría concluir que los ambientes más peligrosos por la concentración de COV son MN4 > MN2 > MN3 > PV1 atendiendo tanto a las mediciones a 23°C como a 60°C (COVT). Pero, debido a que sí que se efectuaron análisis de corrosividad en Glasgow, hay una buena correlación de la presencia de estos contaminantes con la corrosividad ambiental y, por tanto, la degradación de las probetas metálicas. Aún así, se debe insistir en que la alta concentración de estos COV no implica una mayor corrosividad tal y como se verá a continuación.

Por otra parte, también se ha podido observar una buena correlación entre la metodología activa y la pasiva. Si bien no se hicieron ensayos acelerados en Glasgow a 60°C, la comparativa con los análisis activos a 23°C permite observar similitudes en los resultados. Asimismo dependerá de los compuestos que se quieran analizar para el uso de una u otra metodología porque, como se ha observado, mediante los tubos Tenax no se puede identificar ácido fórmico o acético a no ser que haya unas concentraciones altas y, en el caso del formaldehído, no se llega a identificar. Siendo estos contaminantes los que se han demostrado verdaderamente corrosivos por la literatura, constituye una verdadera desventaja la metodología activa.

3. Ensayos de corrosividad a bajas concentraciones de COV y tiempos de exposición cortos

3.1. Metodología

El objetivo principal de este ensayo era el de recrear unas condiciones semejantes a las observadas en los museos con unas condiciones ambientales favorables, es decir, con unas concentraciones muy bajas de contaminantes [50]. En este sentido y según se ha visto en la bibliografía presentada a lo largo de la tesis, las concentraciones que se han usado en los distintos ensayos han sido elevadas, por encima de 10 ppm como mínimo [39, 41, 46, 61, 100, 147, 177, 203].

Además, se quiso evaluar la corrosividad de la Ag como otro de los metales más usados en el ámbito patrimonial, sobre todo atendiendo al test de Oddy y las normas UNE-EN ISO, que recomiendan su uso para analizar la reactividad de las atmósferas de interior.

En cuanto a los materiales usados, han sido Cu, Pb y Ag de pureza del 99,9% como lo que se han usado en los test de Oddy “tres en uno” [299] (Sigma-Aldrich®). Se han cortado con un tamaño de 2 x 5 x 0,015 cm con un agujero de \varnothing 0,1 cm para colgarlos usando una cuerda de nailon [76]. Se prepararon las muestras como en los casos anteriores (capítulo III). Las probetas se expusieron durante un tiempo de 14 días y, en el caso de los COV, durante 28 días.

Las atmósferas que se crearon fueron de diferente tipo:

- a. 100 ppb de ácido acético, denominada AA.
- b. 100 ppb de ácido fórmico (AF)
- c. 100 ppb de ácido acético + ácido fórmico + formaldehído (AA AF y F)
- d. 100 ppb de COV.

Las concentraciones para AA, AF y AA-AF y F fueron teóricamente calculadas usando las ecuaciones del cap. 2 [Ec. 28 y 29], a las que se añadió:

Formaldehído en fase vapor: $\text{ppmv} = 25 \times \text{el contenido de la sal en disolución en \% v/v}$ [Ec. 49]

Se utilizaron tres desecadores de 21 L para cada ambiente y se mantuvo la HR ~54% usando una disolución saturada de nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [232]. Se creó también un ambiente sin contaminantes pero con la misma HR exponiendo los blancos metálicos.

El ambiente con COV se creó inyectando 100 μl de cada una de las 23 sustancias que componen la mezcla Mølhavé que se presenta en la tabla 28 y que es la usada habitualmente en ensayos para evaluar la IAQ [283].

Tabla 28: *Compuestos de la mezcla Mølhave y su CAS.*

Número	Compuesto	CAS No.
1	p-Xilol	95-47-6
2	acetato de n-butilo	123-86-4
3	n-hexano	110-54-3
4	n-nonano	111-84-2
5	n-decano	124-18-5
6	1-deceno	872-05-9
7	etilbenceno	100-41-4
8	alfa-pineno	80-56-8
9	1,1,-Dicloreetano	107-06-2
10	Acetato de etoxietilo	111-15-9
11	n-hexanal	66-25-1
12	n-butanol	71-36-3
13	n-undecano	1120-21-4
14	n-Propylbenzol	103-65-1
15	1,3,5-trimetilbenceno	108-67-8
16	ciclohexano	110-82-7
17	2-butanona (MEK)	78-93-3
18	3-metil-2-butanona	563-80-4
19	n-pentanal	110-63-3
20	4-metil-2-pentanona	108-10-1
21	Isopropanol	67-63-0
23	1-octeno	111-66-0

Se dopaba la cámara cada semana durante el experimento para mantener unas concentraciones cercanas a 100 ppb. Todos los productos utilizados, tanto los ácidos orgánicos, como el formaldehído y COV fueron de Sigma-Aldrich®.

La cámara, en el caso de los COV, era de 1 m³ con una HR ~55% ya que se encontraba en una sala climatizada con la T y HR controlada (imagen 26). Como se puede observar en la imagen 26, el sistema de funcionamiento era bastante sencillo, contando con un control de las emisiones y de muestreo y dopaje de los contaminantes a partir de un puerto de entrada (figura 58).



Imagen 26: Sala con las cámaras de ensayo. La del fondo corresponde con la de 1 m^3 , donde se realizó el ensayo.

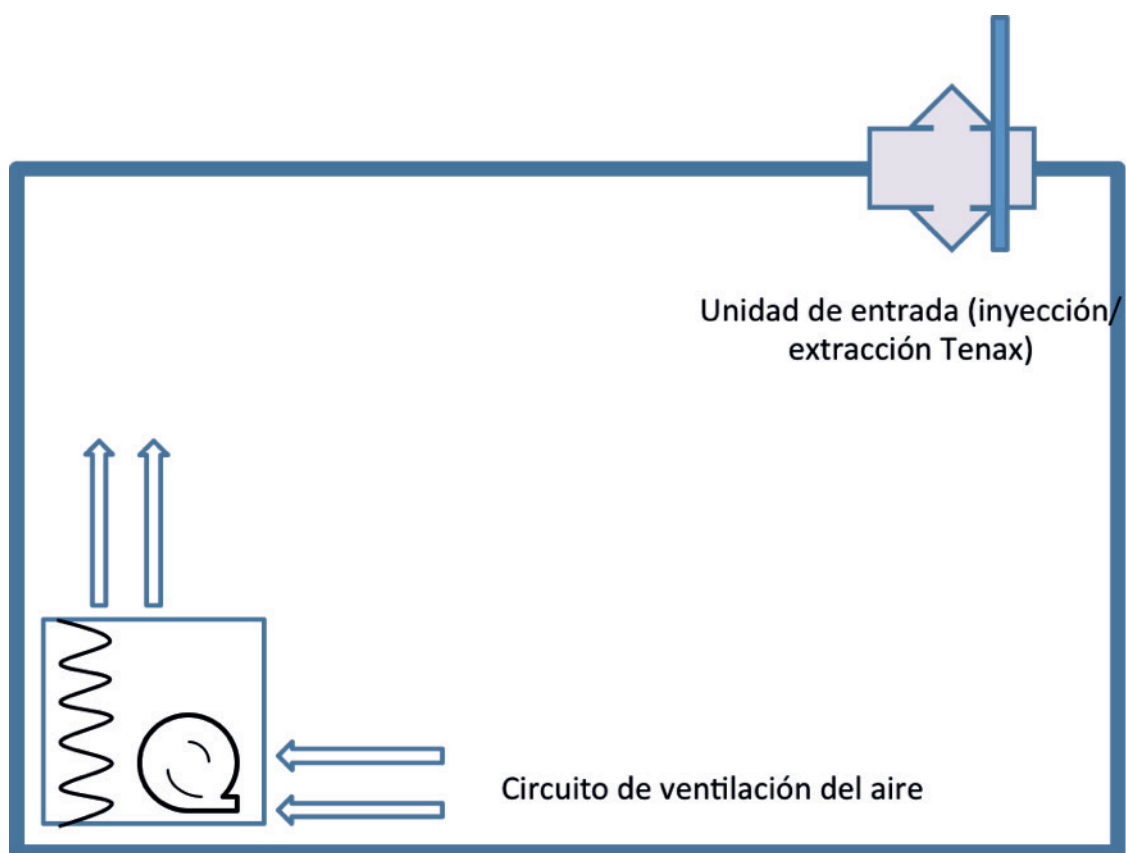


Figura 58: Esquema de sistema de funcionamiento de la cámara de 1 m^3 .

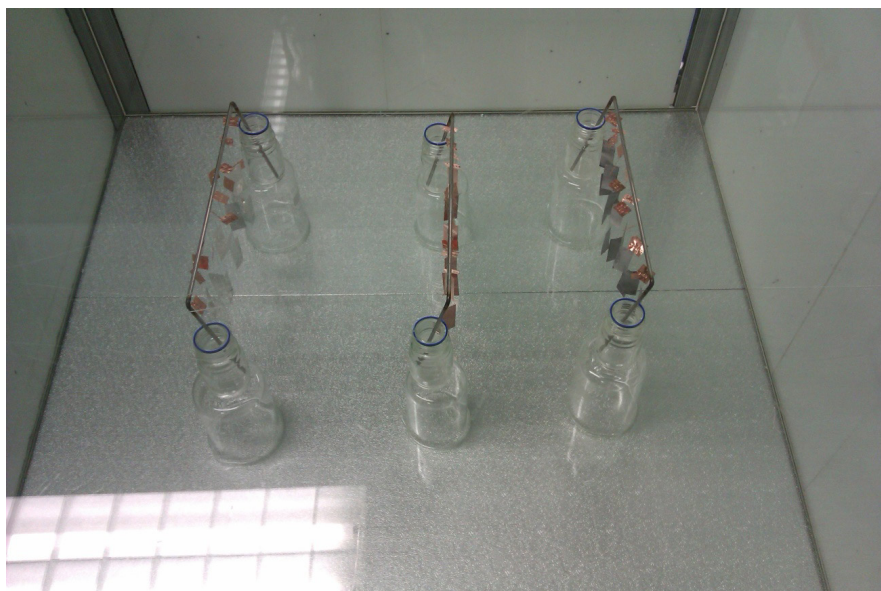


Imagen 27: Exposición de las probetas metálicas al medio con COV.

La exposición de los ambientes AA, AF y F se hizo dentro de los desecadores, utilizando unas barras de acero inoxidable cruzadas que sirvieran para suspender los hilos de nailon de donde colgaban las probetas metálicas (imagen 28). Cada una de las probetas se identificó con una chapa de cobre que llevaba impreso su identificativo pero que se mantuvo aislada del acero y de la probeta. Con respecto al ambiente de COV las barras de acero inoxidable se depositaron en unas botellas de vidrio para que fuera lo más inocuo posible (imagen 27).

En el caso de AA, AF y F no se comprobaron las concentraciones de contaminantes pero en el de COV sí, a partir de tubos Tenax™ que fueron térmicamente desorbidos (320°C, 10 min; ATD Perkin Elmer 400) en un GC-MS (Agilent 6890/5972). La columna usada fue, de nuevo, una HP-5 MS (60 m x 0,25 mm, 0,25 µm). Todos los compuestos se cuantificaron usando sus propios factores de respuesta usando para calibrar una regresión lineal. Para la cuantificación se usó la biblioteca PBM [296]. Las áreas de picos no identificados se convirtieron en concentraciones usando el factor de respuesta del tolueno. El límite de cuantificación se estableció en $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La concentración de los diferentes compuestos dentro de la cámara de 1 m^3 fue disminuyendo según los análisis realizados a los 30', 2 h, 24 h y 96 h, tal y como se presenta en la figura 59.

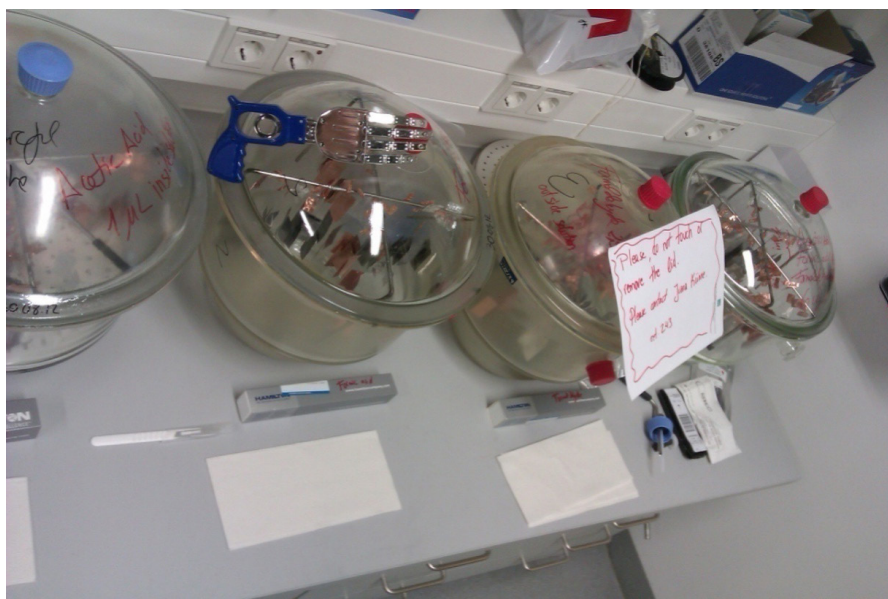


Imagen 28: Disposición de los distintos desecadores con las probetas metálicas y los distintos ambientes dentro del laboratorio.

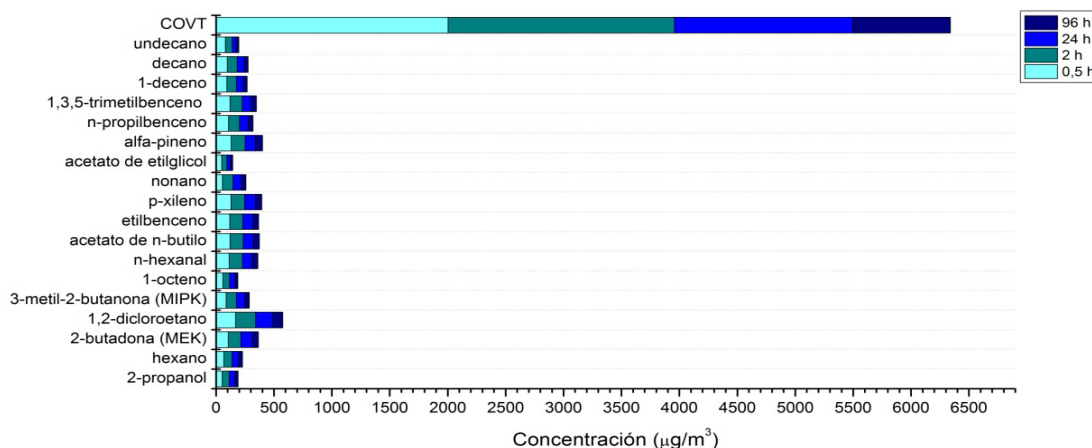


Figura 59: Disminución de las concentraciones de COV a 30', 2h, 24h y 96h.

Con respecto a las probetas metálicas, estas se caracterizaron gravimétricamente (mediante balanza de precisión Kern-Sohn EG 420-3NM con una resolución de ± 1 mg), el cambio de color se midió colorimétricamente (con el mismo espectrofotómetro y en las mismas condiciones que el usado en el capítulo II), los análisis electroquímicos de reducción potenciodinámica y galvanostática se llevaron a cabo con la misma metodología que la empleada en el capítulo II, y en este caso también se analizaron las muestras mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) ya que, aparentemente, no tenían ningún tipo de degradación y mediante el resto de técnicas de espectroscopía era difícil determinar los productos de corrosión (imagen 29).

En este sentido, conviene profundizar en la explicación de esta última técnica que se basa en el efecto fotoeléctrico, por el que los electrones son emitidos con una energía cinética que depende de su energía de enlace y la de la radiación incidente, en este caso, rayos X, coincidiendo con esta ecuación:

$$E_c = h\nu - E_e \quad [\text{Ec. 50}]$$

Siendo E_c la energía cinética con la que es emitido el electrón, E_e la energía de enlace del mismo y $h\nu$ es la energía de la radiación electromagnética incidente, en este caso, rayos X. Las energías de enlace dependen del átomo al que pertenecen, por lo que el XPS permite identificar los elementos presentes en la muestra pero, además, hay que tener en cuenta que según el estado de oxidación del mismo estas energías de enlace sufrirán pequeños desplazamientos del orden de unos pocos eV, por lo que también permite la identificación del compuesto químico.

Con respecto a la energía incidente, la fuente de rayos X suele ser de 1253,6 o 1483,6 eV, dependiendo si el ánodo es de Mg o Al respectivamente.

Además de los electrones emitidos por el proceso fotoeléctrico, se emiten otros como consecuencia de otros procesos como los electrones Auger, satélites, etc. Desde el punto de vista de la identificación del estado químico de los elementos presentes en la muestra, quizá, los más interesantes son los electrones Auger. El proceso Auger consiste en la emisión de un electrón (Auger) como consecuencia de la transferencia de energía de otro electrón que ha ocupado un nivel inferior debido a la primera excitación y, posteriormente, expulsión del electrón que lo ocupaba. Los electrones Auger son expulsados con una energía determinada y dan lugar a unos picos específicos en los espectros de XPS [300].

La información que se obtiene del XPS proviene sólo de las capas más externas del material metálico que, desde el punto de vista cuantitativo, equivale a espesores entre una y diez monocapas (los diez primeros nanómetros). Así los electrones extraídos no pierden su energía original y, por tanto, la información del nivel energético del que proceden [301-303].

Esta técnica, por tanto, es muy útil para analizar fases iniciales de degradación y corrosión en metales, por lo que se ha venido aplicando también en el ámbito del patrimonio [46, 185, 195, 304, 305].

En el presente trabajo se usó un equipo multitécnica de análisis de superficies, con un espectrómetro VG Microtech modelo MT 500, fabricado por Fisons Instruments. Se utilizó una fuente de rayos X con un ánodo de magnesio $K\alpha_{1,2}$ ($h\nu = 1253,6$ eV), operando a un voltaje de 15 kV y una corriente de emisión de 20 mA. Durante los análisis la presión de trabajo en la cámara de ultra vacío (UHV) se mantuvo inferior a 1×10^{-9} Torr. El espectrómetro se calibró periódicamente utilizando las líneas Ag $3d_{5/2}$ (368,3 eV) y Au $4f_{7/2}$ (84,0 eV). Para cada una de las muestras se realizó un espectro general y de interés que serán explicados en los resultados.

El área de análisis de las muestras fue de aproximadamente 1 cm^2 . Como patrón interno se usó el pico del C 1s, a una energía 285 eV, por lo que todas las energías de ligadura irían conforme a ésta. Igualmente, las energías de referencia obtenidas de la literatura se han corregido teniendo en cuenta este valor.

Para la adquisición de datos se usó el programa VGX900XI y se realizaron 5 repeticiones para los espectros generales y 20 para los de alta resolución, mejorando la relación señal/ruido con la acumulación de espectros que permite el programa. Para el procesado de los datos se usó el programa CASAXPS.

En este caso no se realizó bombardeo con iones de argón (*sputtering*) ya que el espesor de la capa de corrosión era mínima y, además, se pueden alterar los estados de oxidación de los elementos.

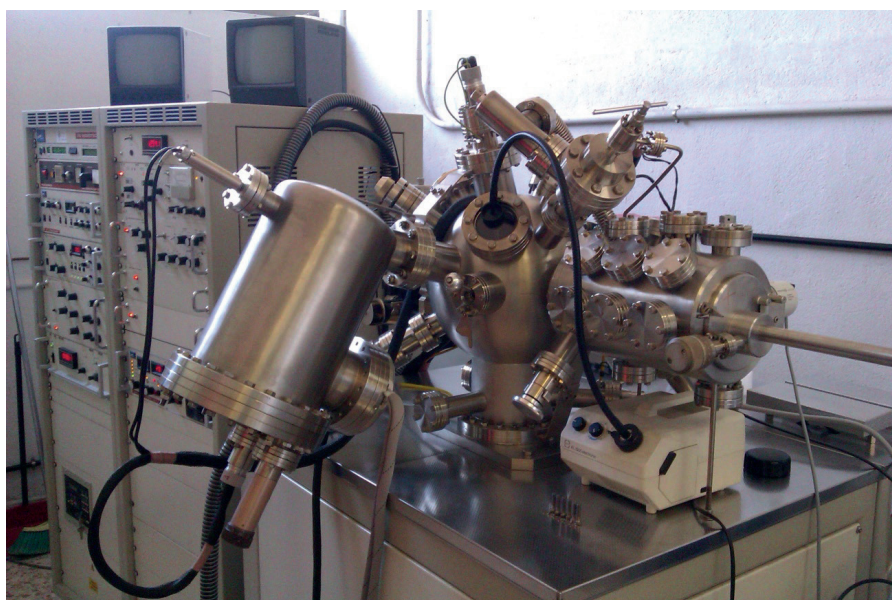


Imagen 29: XPS del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC).

Con respecto a la información cuantitativa, es necesario eliminar el background o contribución de los fotoelectrones producidos por dispersión inelástica, de los producidos por efecto fotoeléctrico [306]. De entre los modelos existentes se ha usado el propuesto por Shirley [307-310]

Cada componente viene definido por una curva gaussiana y lorentziana, con una proporción del 30% manteniéndose a lo largo de los distintos posibles por obtenerse el mejor ajuste con ella. Las energías de ligadura son características de cada compuesto y se ha tomado como referencia la bibliografía al respecto [311].

Las proporciones entre los distintos compuestos en las muestras se pueden obtener a partir del cálculo del área del pico correspondiente. La concentración atómica (c_i) de los elementos, expresada en tanto por ciento, se calculó según la siguiente ecuación:

$$C_i = \frac{A_i/S_i}{\sum(A_i/S_i)} \quad [\text{Ec. 51}]$$

Donde A_i es el área del pico, S_i es el factor de sensibilidad del elemento, usando los referidos en la tabla 29 y obtenidos de la literatura [311, 312]:

Tabla 29: Factores de sensibilidad de los distintos átomos analizados mediante XPS.

Pico del elemento	C 1s	O 1s	Cu 2p _{3/2}	Ag 3d _{5/2}	Pb 4f _{7/2}	S 2p
Factor de sensibilidad	0,25	0,66	4,2	3,1	3,85	0,54

3.2. Resultados y discusión

Los resultados gravimétricos no se consideraron significativos, primeramente, por la precisión de la balanza que no permitió observar diferencias cuantitativas para tiempos tan cortos como los que se han aplicado en este ensayo. Además, se consideraron los resultados de los ensayos anteriores presentados en el capítulo III de la tesis y se desestimaron.

Con respecto a los resultados colorimétricos, tal y como se puede comprobar en las gráficas que se presentan a continuación, en el caso del Cu (figura 60) se observa cómo ΔL^* aumenta en el caso del ambiente COV, especialmente en el caso de las probetas expuestas durante 28 días. Por otro lado, Δa^* es ligeramente superior a 0 y mantiene casi los mismos valores en ambos periodos de exposición. Solamente Δb^* aumenta ligeramente después de los 28 días (y siempre por encima de 0).

Estos resultados implican que el empañamiento superficial de las muestras expuestas al ambiente (d) es menor que las expuestas en un ambiente sin contaminantes.

En el caso de los ambientes AA (a), AF (b) y AA-AF y F (c), hay un oscurecimiento de la superficie dando valores $\Delta L^* < 0$ y una tendencia hacia los colores rojizos/marrones debido al incremento en Δa^* . En el caso de Δb^* solamente en el ambiente AF es ligeramente superior.

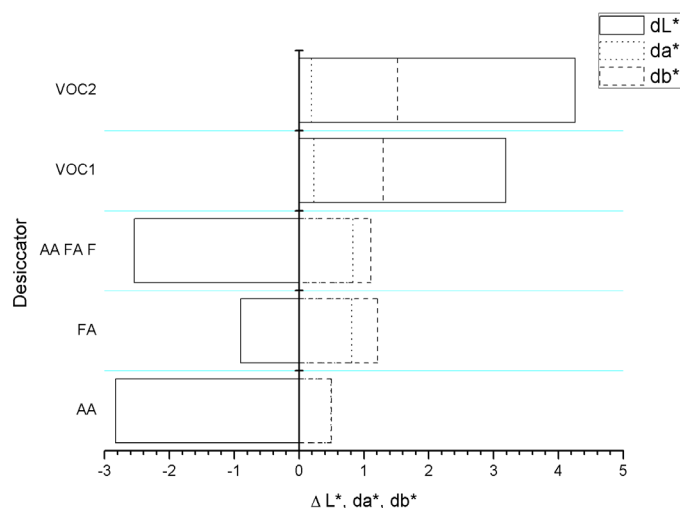


Figura 60: Resultados de colorimetría para al Cu: AA (ácido acético), AF (ácido fórmico), AA AF F (ácido acético, ácido fórmico y formaldehído), VOC1 (COV expuestos durante 14 días), VOC2 (COV expuestos durante 28 días).

Con respecto a los valores del Pb (figura 61), el ambiente de COV no se comporta como en el caso del Cu, existiendo un oscurecimiento superficial considerable ($\Delta L^* \ll 0$), especialmente para las probetas expuestas durante 28 días. Asimismo, tanto Δa^* como Δb^* son < 0 , con un aumento ligero en las probetas expuestas durante 28 días de nuevo. Se podría interpretar como una tendencia hacia productos de corrosión verdosos o azules.

En los otros ambiente, existe también un oscurecimiento generalizado de $\Delta L^* < 0$, que es especialmente considerable en el caso de AA-AF y F. Δb^* está < 0 en todas las muestras, siendo ligeramente superior en el ambiente de AF. Quizá, el parámetro más relevante sea Δa^* que está < 0 para AA y AF, mientras que está > 0 en AA-AF y F.

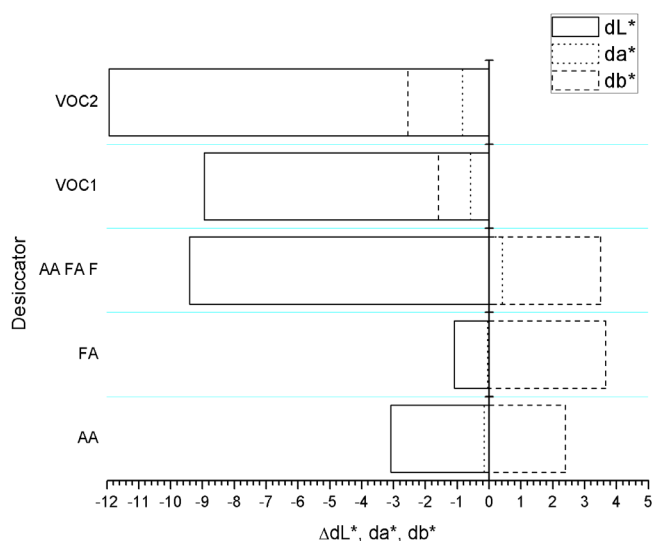


Figura 61: Resultados de colorimetría para al Pb: AA (ácido acético), AF (ácido fórmico), AA AF F (ácido acético, ácido fórmico y formaldehído), VOC1 (COV expuestos durante 14 días), VOC2 (COV expuestos durante 28 días).

Con respecto a la reducción potenciodinámica, correspondiendo los ambientes (a) a AA, (b) a AF, (c) a AA-AF y F, y (d) a 14 días de COV, se puede diferenciar en el caso del Cu (figura 62), un pico principal alrededor de $-570 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ ya identificado con anterioridad, para los ambientes (a), (b) y (c), moviéndose hacia potenciales catódicos en el caso del (d). El siguiente pico en el sentido catódico se encuentra alrededor de $-770 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$, que se puede atribuir a Cu_2O (cuprita) según la literatura ya mencionada [44, 184, 206]. De hecho, la tendencia de $\Delta a^* > 0$, exceptuando el caso del ambiente (d), manifiestan esta tendencia.

En líneas generales, no hay grandes diferencias entre las curvas de reducción de los metales expuestos a los distintos ambientes, exceptuando el ambiente (a) donde se observa un pico más intenso.

En el caso de la reducción del Pb (figura 63), hay un pico común alrededor de $-520 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ que se ha atribuido a PbO (litargirio o masicote). Otro sutil en el caso de los ambientes (b) y (d) $\sim -600 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ interpretado como carbonatos de plomo y el siguiente generalizado se encuentra $\sim -880 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$ en el caso de los ambientes (a), (b) y (c) que, comparándolo con los ejemplos anteriores, se tendría que relacionar con otros carbonatos de Pb. Para el ambiente (d) este último pico está ligeramente desplazado en el sentido catódico como en el caso del Cu.

En líneas generales, el ambiente (b) es el más agresivo debido a la intensidad del pico $\sim -880 \text{ mV}_{\text{Ag-AgCl}}$. Comparándolo con los resultados colorimétricos, este ambiente es el más positivo, relacionándolo con la tendencia hacia el amarillo (probablemente litargirio). Aún así resulta sorprendente que dentro de este ambiente la tendencia de ΔL^* sea la más positiva.

Teniendo en cuenta estos resultados, parece que el ambiente (a) es el más agresivo para las probetas de cobre, mientras en el caso del Pb es el ambiente (b).

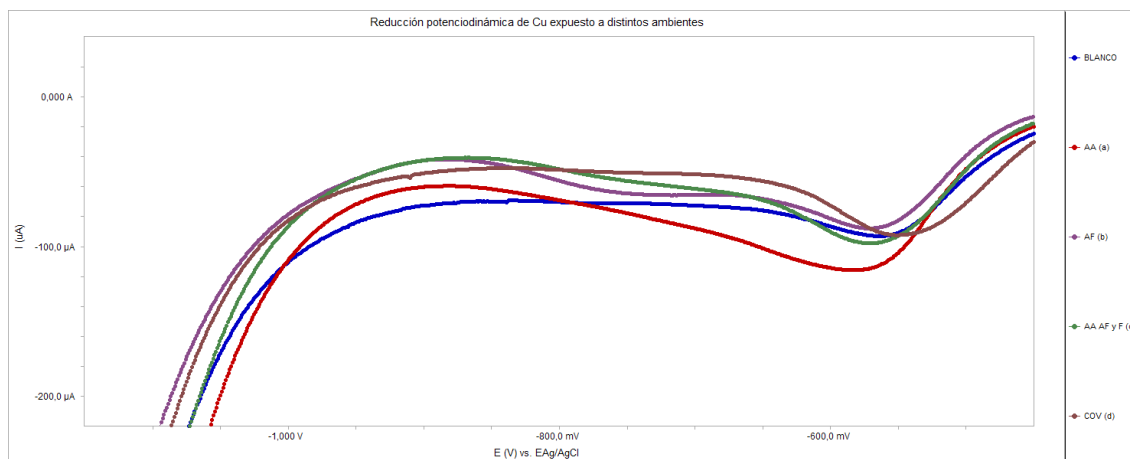


Figura 62: Reducción potenciodinámica de las probetas de Cu: BIANCO (blancos expuestos a 54%HR), (a) ácido acético, (b) ácido fórmico, (c) ácido acético, ácido fórmico y formaldehído, (d) COV 1 4 días. EAg/AgCl.

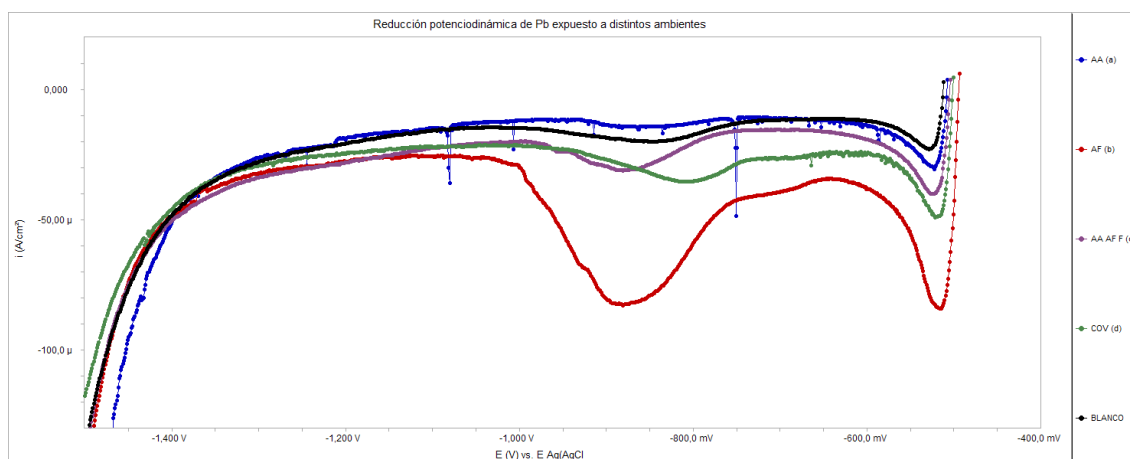


Figura 63: Reducción potenciodinámica de las probetas de Pb: BIANCO (blancos expuestos a 54%HR), (a) ácido acético, (b) ácido fórmico, (c) ácido acético, ácido fórmico y formaldehído, (d) COV 1 4 días. EAg/AgCl.

En este caso los análisis de reducción galvanostática dieron, especialmente en el caso del Pb, medidas muy dispares como para ser tenidas en cuenta. Lo que se hizo fue solamente en el caso del Cu calcular la carga, de tal manera que ésta es directamente proporcional a la intensidad y el tiempo y, según la ley de Faraday [Ec. 34], a la cantidad de productos de corrosión reducidos.

Según la tabla 30 se puede observar que la cantidad de productos reducidos es mayor para el ambiente con los 100 ppb de ácido fórmico y, por tanto, más corrosivo en el caso del Cu. En cambio, el ambiente de 100 ppb de COV (mezcla Mølhav) es el menos corrosivo de todos.

Tabla 30: Cálculo de la carga a partir de la ley de Faraday y de la reducción galvanostática de las probetas de Cu expuestas a los distintos ambientes: (a) ácido acético, (b) ácido fórmico, (c) ácido acético, ácido fórmico y formaldehído, (c) COV.

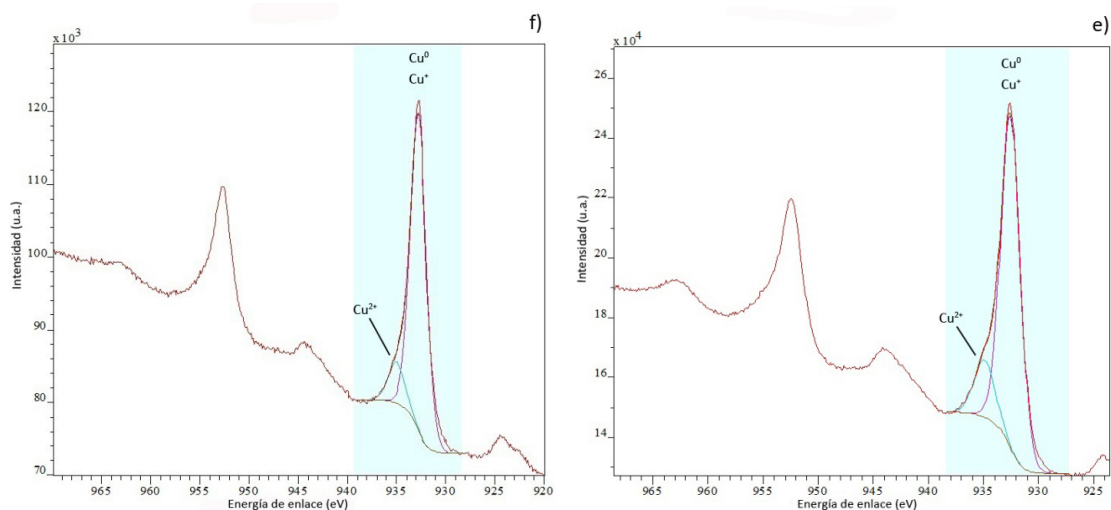
Ambiente	Q (C)
(a)	0,031
(b)	0,12
(c)	0,012
(d)	0,009

Con respecto a los análisis mediante XPS, se realizaron en el CENIM sobre las probetas de cobre, plomo y plata expuestas a la mezcla Mølhav de COV (ambiente (d)) durante un tiempo de 14 y 28 días. Para cada una de las muestras se realizó un espectro general y espectros correspondientes para cada metal:

- » Cu: a los niveles Cu 2p, O 1s, C 1s y el pico Auger Cu(LMM).
- » Pb: Pb 4f, O 1s, C 1s.
- » Ag: Ag 3d, O 1s, C 1s, S 2p.

A continuación se exponen los resultados de los espectros ajustados con el programa CASAXPS (figs. 64-66), de manera comparativa para ambos periodos, identificándose los picos conforme a las bibliotecas disponibles (NIST XPS Database), así como la literatura científica [46, 100, 195, 200, 313]:

- » Cu: en el caso del C para ambos periodos sólo se observan tres componentes, una mayor a 285,1 eV y dos menores a 286,5 y 288,5 eV, que se corresponden con las componentes C-C/C-H, C-O y C=O, respectivamente. Para el O 1s hay un componente principal a 531,6 eV, que podría corresponder a los hidróxidos y a la componente C-O y dos menores a 529,8 eV (óxidos metálicos) y 533 eV (agua) para la exposición de 14 días pero, para la de 28 días sólo aparecen los dos primeros picos mencionados. Para el Cu 2p hay un pico predominante a 932,7 eV (que se podría asignar a Cu⁰ o a Cu(I)) y otro menor a 935 eV (Cu(II)). Según el pico Auger (LMM) para ambos periodos, se ven contribuciones de Cu⁰ y Cu(I) (pico a 337 eV y hombro a 335 eV), lo que indica que la capa de cuprita formada no es demasiado gruesa.
- » Pb: para el C están de nuevo las tres componentes mencionadas anteriormente, pero destaca especialmente la componente a 288,5 eV, que podría indicar la presencia de carbonatos de P. Con respecto al O 1s hay un pico principal a 531,1 eV y dos menores a 529,8 eV y 533, que tendrían las asignaciones mencionadas anteriormente para el Cu. El Pb 4f presenta dos componentes, una de menor intensidad a una energía de ligadura de 137,1 eV (4f7/2) y 141,9 eV (4f5/2) que podría asignarse a Pb⁰ y óxidos de Pb de distinta estequiometría y otro más intenso a 138,6 eV para el 4f7/2 y a 143,4 eV para el 4f5/2 y que podría corresponder a carbonatos y/o hidróxidos de Pb.
- » Ag: para el C 1s tenemos las tres componentes típicas, la mayor a 285,3 eV, y dos menores a 286,5 eV y 288,5 eV. Con respecto al O 1s, en el caso de la exposición a 14 días sólo hay dos componentes, a 531,6 eV y 533 eV y, para los 28 días, aparecen tres picos. El mayor a 531,6 eV y los dos menores a 530 eV y 533 eV. En el ajuste del pico de las Ag3d5/2, se obtiene una componente mayoritaria a 368,6 eV, que se puede asignar a Ag⁰ y/o sulfuros o sulfatos de plata y uno de menor intensidad a 367,4 eV, indicativo de la existencia de óxidos de plata, tanto para los 14 días como para los 28. Finalmente en el ajuste del S 2p muestra la componente 2p3/2 a 161,7 eV y la 2p1/2 a 162,8 eV, que se correspondería con la presencia de sulfuros.



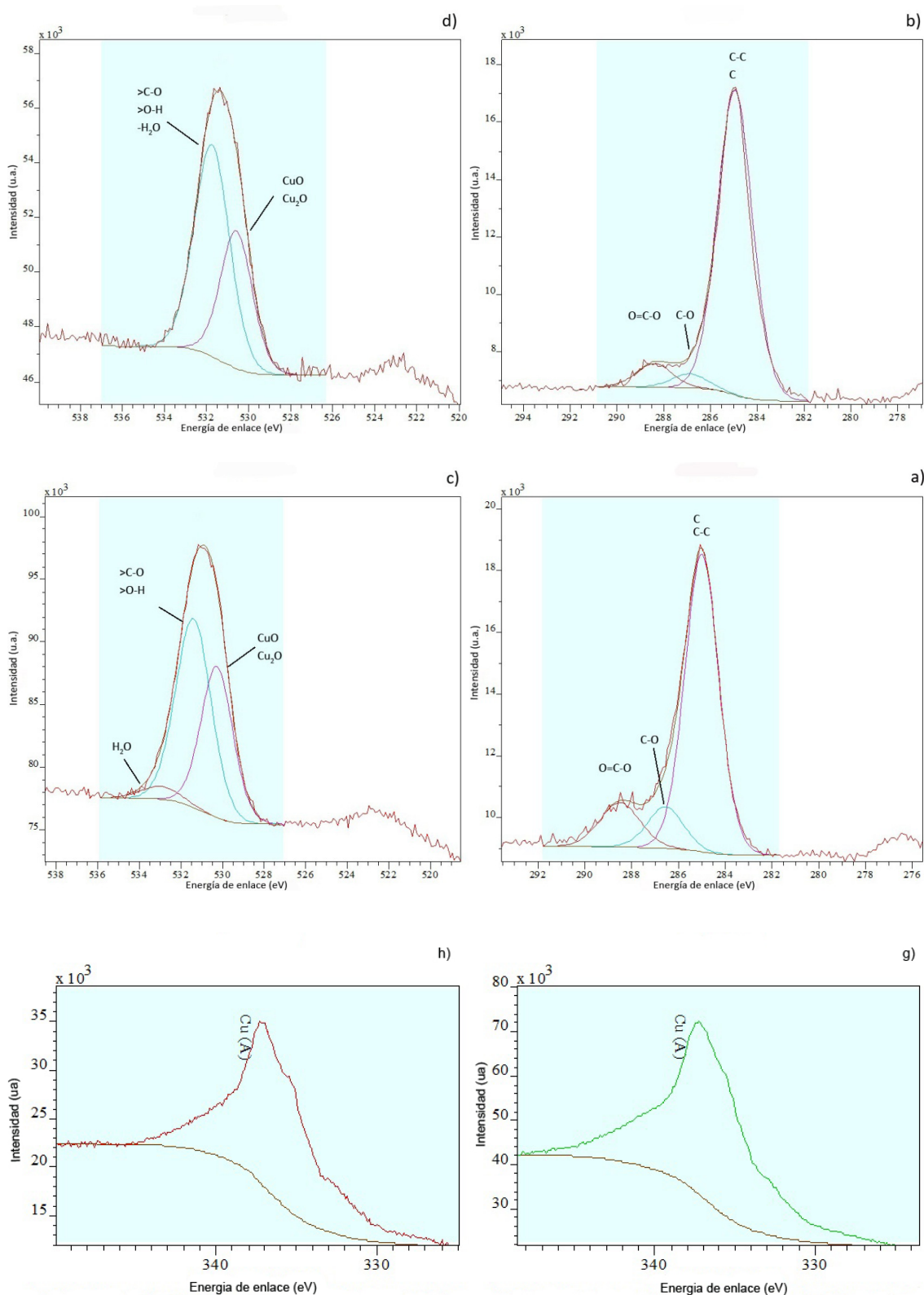


Figura 64: Espectros de XPS de muestras de Cu: a) C 1s 14 días de COV; b) C 1s 28 días de COV; c) O 1s 14 días; d) O 1s 28 días; e) Cu 2p 14 días; f) Cu 2p 28 días; g) Cu L de 14 días; h) Cu L de 28 días.

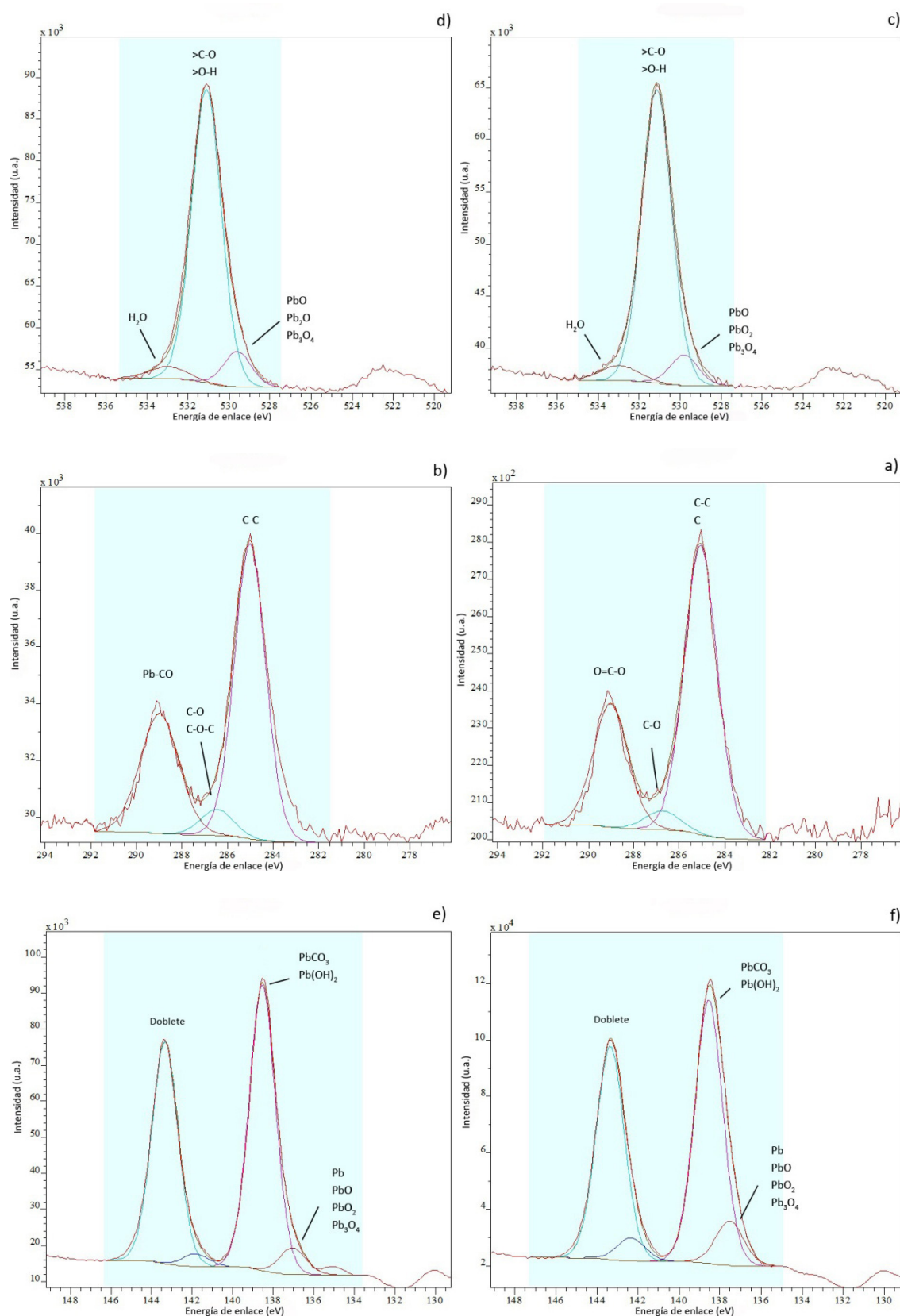
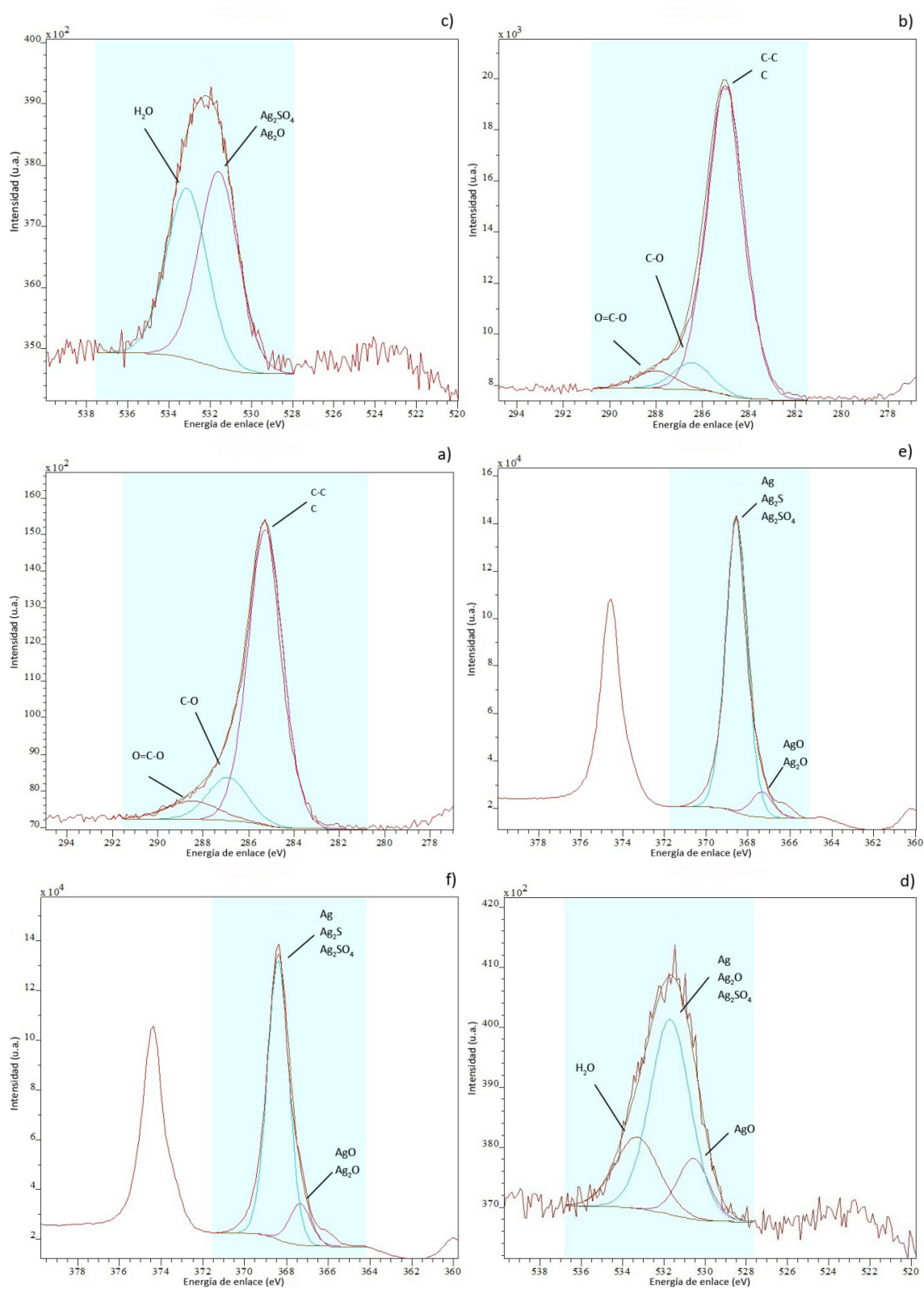


Figura 65: Espectros de XPS de muestras de Pb: a) C 1s expuesto 14 días; b) C 1s expuesto 28 días; c) O 1s expuesto 14 días; d) O 1s expuesto 28 días; e) Pb 4f expuesto 14 días; f) Pb 4f expuesto 28 días.



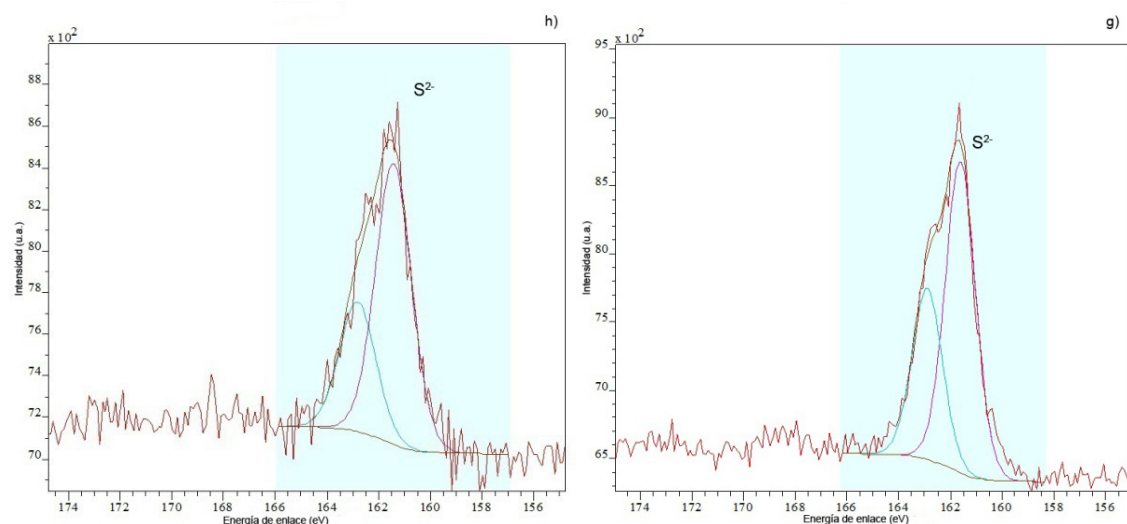


Figura 66: Espectros de XPS de muestras de Ag: a) C 1s expuesto durante 14 días; b) C 1s expuesto durante 28 días; c) O 1s 14 días; d) O 1s 28 días; e) Ag 3d 14 días; f) Ag 3d 28 días; g) S 2p 14 días; h) S 2p 28 días.

También se calcularon las proporciones atómicas a partir del área de cada pico y los factores de sensibilidad [311], como se muestra en la tabla 31.

Tabla 31: Concentración atómica de los distintos elementos analizados mediante XPS obtenidos de las áreas de las líneas de fotoemisión y sus correspondientes factores de sensibilidad, para las muestras expuestas durante 14 y 28 días.

Muestra	Elemento	% componente
Cu 14 días	O 1s	35,2
	C 1s	37,2
	Cu 2p	27,6
Cu 28 días	O 1s	25,7
	C 1s	58,7
	Cu 2p	15,6
Pb 14 días	O 1s	42,4
	C 1s	40,4
	Pb 4f	17,3
Pb 28 días	O 1s	40,9
	C 1s	41,3
	Pb 4f	17,8
Ag 14 días	O 1s	13,3
	C 1s	47,1
	Ag 3d	33,8
	S 2p	5,8
Ag 28 días	O 1s	10,3
	C 1s	58,5
	Ag 3d	27,8
	S 2p	3,3

Teniendo en cuenta estos resultados se puede observar, tanto en el caso del Cu como de la Ag un incremento notable del porcentaje de C, lo que podría indicar una deposición superficial de los COV. En el caso del Pb, no se observan variaciones significativas en los porcentajes atómicos de elemento, lo que podría indicar que a los 14 días se ha formado una capa superficial que permanece relativamente estable con el tiempo.

Los resultados de XPS, colorimetría y electroquímicos muestran un cierto efecto inhibidor de la corrosión de estos COV adsorbidos superficialmente en el metal en el caso del Cu (y posiblemente de la Ag). En el Pb, por el contrario, no se observa este efecto en las condiciones estudiadas. Los inhibidores en fase de vapor (también conocidos en inglés como *volatile corrosion inhibitors*, VCI), son compuestos volátiles que tienen la capacidad de adsorberse sobre la superficie del metal haciéndolo menos susceptible a la corrosión [314]. El α -pineno, presente en la mezcla ensayada, ha sido identificado como uno de los componentes de extractos naturales con propiedades inhibidoras de la corrosión [291, 293, 315], aunque teniendo en cuenta la complejidad de la mezcla de VOC ensayados, resulta imposible saber si el efecto es atribuible a alguno de ellos en concreto o a la combinación de algunos o todos ellos.

Comparándose todos los resultados se puede observar cómo el ambiente de 100 ppb de ácido fórmico (b) es el más corrosivo tanto para el caso del Cu como para el Pb teniendo en cuenta las reducciones electroquímicas. Observando los resultados de colorimetría el $\Delta a^* > 0$ es mayor en el ambiente (b) en el Cu, mientras que en el Pb es el Δb^* , pero en ambos casos el ΔL^* es el más positivo. Teniendo en cuenta que el ΔL^* es el parámetro que más se usa para medir la corrosión por el oscurecimiento superficial, no concordarían los resultados con los de la electroquímica o no se daría tal oscurecimiento superficial para estos dos casos. Esto resulta bastante interesante puesto que implicaría que, al menos en cuanto al color y apreciación visual, el oscurecimiento superficial a estas concentraciones y HR no conlleva mayor corrosividad y, por tanto, pérdida matérica por los productos de corrosión, ya que son los que tienen $>\Delta L^*$ las probetas que sufren una mayor reducción electroquímica. Asimismo, tanto en la colorimetría, como en la electroquímica y XPS se observa cómo el ambiente expuesto a COV es el menos corrosivo e incluso se observan propiedades inhibidoras.

Capítulo IV:

Discusión general

1. Discusión general

Gracias a los museos con los que se ha colaborado en este trabajo y, también, a las respuestas y comentarios recibidos por parte de muchas instituciones que nos llegaron a plantear sus problemas de conservación y de degradación del patrimonio metálico, se puede afirmar que la presencia de contaminantes orgánicos volátiles y la corrosión del patrimonio metálico asociada, es una problemática que existe en nuestro país. De hecho, en la gran mayoría (por no decir en la totalidad) de los casos estudiados no se habían llegado a plantear que los COV pudieran ser la principal causa de degradación de sus colecciones. Esto se ha comprobado gracias a los formularios que accedieron a rellenar, además de las preguntas in situ que se pudieron plantear.

Existe un gran desconocimiento de este tema en el ámbito de la conservación del patrimonio, principalmente por los textos y recomendaciones esgrimidos a mediados del s. XX, en donde la máxima general era la búsqueda de la máxima hermeticidad en las vitrinas, así como unos límites establecidos en base a un conocimiento, entonces, limitado de muchas variables y materias. De hecho, esto ha tenido horribles consecuencias como las que se han sufrido tras la rehabilitación del Museo Arqueológico Nacional⁷¹. Algunos de los materiales que se han analizado en este trabajo proceden de ese museo, como ya se ha mencionado.

De entre los análisis de contaminantes realizados en los museos que han colaborado en este trabajo solamente se pueden tener en cuenta la quinta y sexta exposición, ya que los primeros sirvieron para poner a punto la técnica y metodología. Con estos resultados se puede afirmar que la concentración de ácido fórmico sobre el acético es mayor en los museos analizados. Para los casos del Museo de Aeronáutica de Madrid, Museo de América, Museo Arqueológico Nacional (en la primera museografía), Museo Nacional de Arte de Catalunya (MNAC), la Fundación-Museo Jorge Oteiza, el Museo de Urgell-Tàrraga y el Museo de Prehistoria de Valencia la concentración de ácido fórmico es mucho mayor. En cambio, para los casos del Museo del Traje, el Museo Nacional de Ciencia y Técnica de Catalunya (MNACTEC), el Museo de Burriana, el Guggenheim de Bilbao, junto a la escultura de Mustieles (VIT) o en una de las vitrinas del Museo Frederic Mares, poseen unas concentraciones un poco superiores de ácido acético pero, en líneas generales, ambas concentraciones son bajas.

La presencia de estos contaminantes está relacionada con el uso de nuevos materiales de construcción como los DM, las pinturas, siliconas, etc., incluso las que se especifican como de “baja emisión”, “verdes” o “eco”, que siguen emitiendo. De hecho, se ha llegado a comprobar que en los casos de materiales reciclados esas emisiones son mayores [234]. Además, en líneas generales no se respetan los tiempos de curado de los materiales, especialmente en las exposiciones temporales debido a la rapidez de los procesos y a los calendarios apretados. Esto, consecuentemente, va en detrimento del estado de conservación de las piezas.

El hecho de que exista una mayor concentración de ácido fórmico sobre el acético es una de las principales diferencias con respecto al resto de museos analizados en la literatura [260]. Como ya se ha mencionado, esto puede deberse tanto a la tipología de los museos analizados en Europa del norte y EE.UU, predominantemente antiguos y, seguramente, con una museografía clásica en madera o, por otra parte, el hecho de que los DM se fabriquen con distintos tipos de maderas dependiendo de las especies del lugar, también puede ser clave para entender esta diferencia.

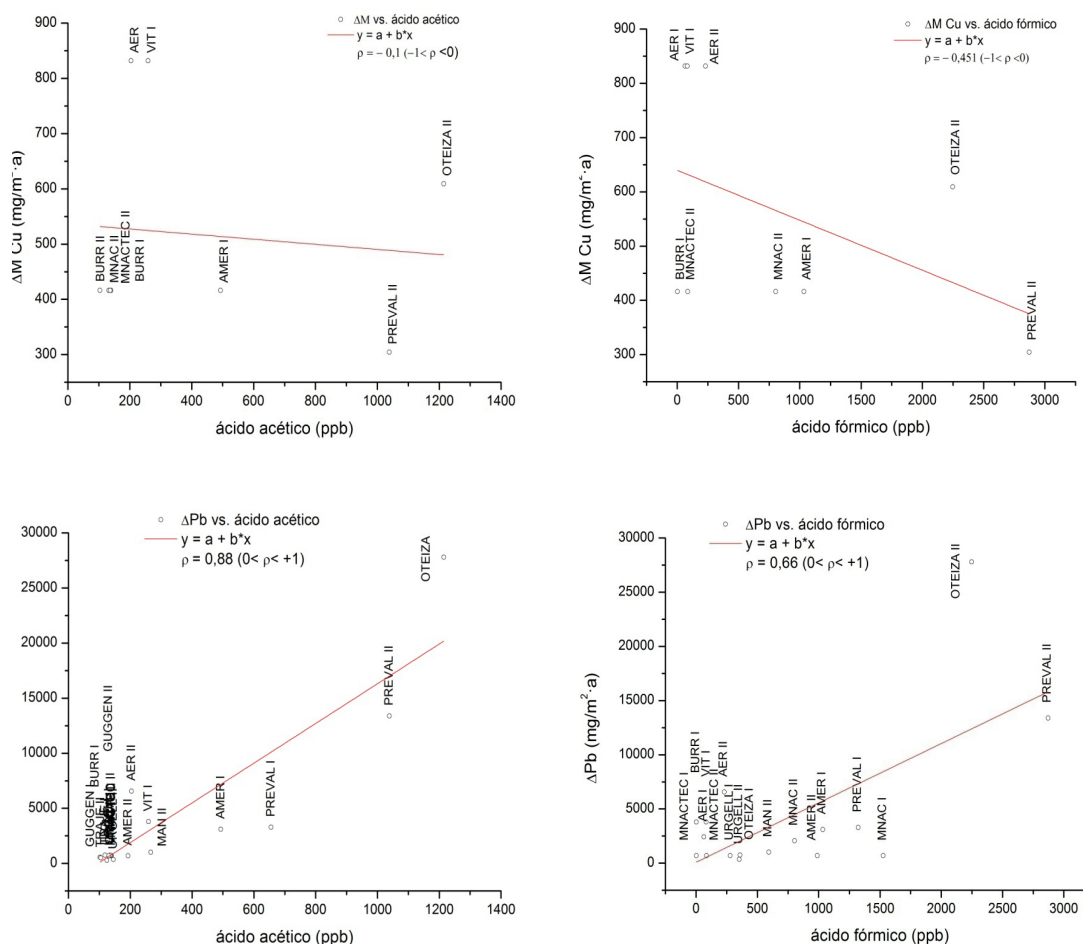
Además, en todos los museos en los que se ha identificado ácido fórmico se superan los límites sugeridos (tabla 7) de 5-20 ppb, incluso los límites de acción que se consideran muy altos (150-450 ppb). En el caso de los museos con predominancia de acético, entran dentro de los límites sugeridos (40-280 ppb), exceptuando en el caso del Museo Frederic Marès en donde se llegan a superar los 300 ppb. Algo también preocupante es el hecho de que en los museos donde hay mayor concentración de fórmico, el acético también se encuentra por encima de los límites sugeridos.

⁷¹ Algunos de los objetos de la colección del MAN tuvieron problemas de conservación debido a la concentración de los COV en el interior de las vitrinas.

En este sentido y atendiendo a la corrosividad ambiental, estas concentraciones sí que provocan una degradación en el patrimonio metálico. De hecho, lo que se ha comprobado a partir del capítulo III es que en el caso del Pb los ambientes más corrosivos son los de la Fundación-Museo Jorge Oteiza, Museo de América, Museo de Prehistoria de Valencia y las mediciones dentro de la vitrina que contenía la escultura de Mustieles (Diputación Foral de Álava, VIT). Con respecto al Cu los ambientes más corrosivos son también el espacio con la escultura de Mustieles, el Museo de Prehistoria de Valencia y el Museo Oteiza.

Los resultados obtenidos muestran que la metodología usada para medir la corrosividad ambiental, ha resultado adecuada y el Cu y el Pb resultan ser buenos dosímetros para evaluarla, teniendo en cuenta sus limitaciones en algunos casos. Así, en el caso del Cu, los análisis gravimétricos para tiempos tan cortos no dan buenos resultados tal y como se puede observar en las figuras 66 y 67, donde el coeficiente de correlación de Pearson para el Cu y los ácidos es muy bajo en ambos casos. Esta aparente independencia de la concentración de contaminante es principalmente atribuible al margen de error de las medidas gravimétricas, así como al efecto de otros factores (como la HR).

En el caso del plomo, debido a la solubilidad en el electrolito de parte de los productos de corrosión que se pueden formar, las medidas gravimétricas resultan mucho más adecuadas para medir la corrosión. Se observa, por tanto, una mejor correlación de la concentración de ácido fórmico y, en especial, de acético con las medidas gravimétricas, según las figuras 68 y 69.



Figuras 66-67, 68-69: Corrosividad del Cu y Pb (mg/m²·a) según la norma UNE-EN ISO 11844 versus concentración de ácido acético (ppb) y ácido fórmico. Se han incluido sólo los análisis realizados en los museos.

Respecto a la colorimetría, cabe destacar que es una técnica esencial en el análisis de este tipo de materiales vinculados al patrimonio. Esto se debe a que la estética y la apreciación

visual son fundamentales a la hora de valorar la degradación de un bien cultural. Así, si existe una capa de productos de corrosión que no permita realizar una lectura apropiada del objeto, a pesar de que sea estable como en el caso de los sulfuros de Ag, ésta será eliminada. Por lo tanto, cuantificar y evaluar este cambio de color puede ser tanto o más importante que la medida de corrosividad por pérdida o ganancia de masa o por técnicas electroquímicas, que son las técnicas establecidas por la norma ISO 11844 para la evaluación de corrosividad en atmósferas de interior. Además, en el caso del Cu, la colorimetría ha demostrado ser más sensible que la gravimetría para las condiciones estudiadas.

Por otra parte también se ha observado la influencia de la posición de las probetas en la corrosividad a partir de los análisis de colorimetría de anverso y reverso (figuras 24-26, 27-29), por lo que influirá la deposición de partículas, incluso en ambientes tan controlados y estáticos como las vitrinas de los museos.

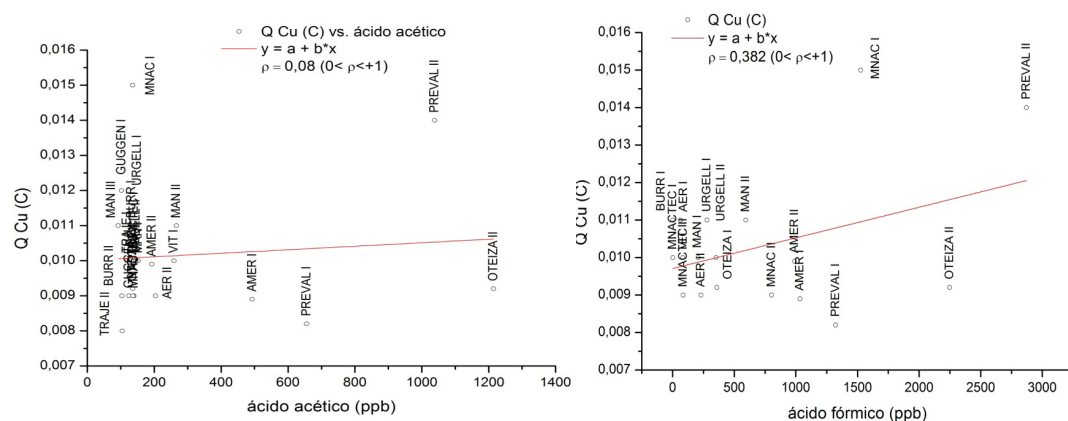
Con respecto a la identificación de los productos de corrosión y teniendo en cuenta los resultados de XRD, Raman y electroquímicos, predominan en el caso del Pb los carbonatos, ya sea cerusita, hidrocerusita o plumbonacrita, seguidos de óxidos de plomo (litargirio o masicote), ya que debido a la exposición tan corta no da tiempo a que haya otro tipo de óxidos (Pb_3O_4). Por otra parte, en los ambientes más contaminados se llegan a formar formiatos de plomo, tal y como se ha comprobado mediante los análisis de XRD y Raman.

En cuanto al Cu los principales productos de corrosión son los óxidos de cobre (Cu_xO y cuprita Cu_2O), dándose también los hidróxidos de cobre y los formiatos en los casos en donde las concentraciones de fórmico son mayores. En líneas generales la velocidad de corrosión del Cu es mucho menor que la del Pb ante la exposición en estos ambientes.

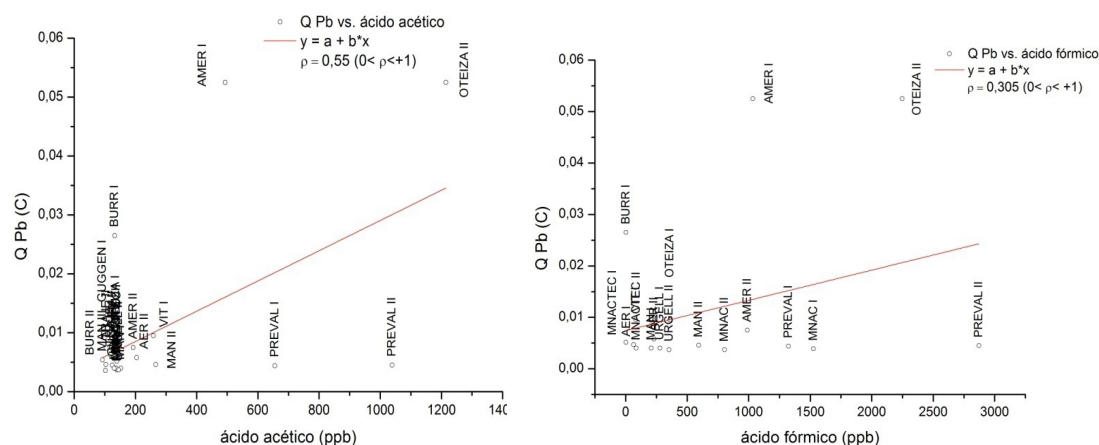
En cuanto a las causas de estas emisiones y teniendo en cuenta los resultados de los capítulos III y IV, las emisiones del fragmento de madera que recubre las paredes del Museo Arqueológico Nacional (MN3), que llega a alcanzar 600 ppb en el caso del formaldehído y casi 200 ppb para el ácido acético, provoca la creación del ambiente más corrosivo en el caso del cobre.

Con respecto al Pb, las emisiones del fragmento de plinto negro de DM (MN2) usado en la antigua museografía del Museo Arqueológico Nacional (y que ahora está en otro museo), que llegan a alcanzar casi 500 ppb en el caso del ácido fórmico, 250 ppb para el formaldehído y 100 ppb de ácido acético, son las más corrosivas para este metal.

Observando las figuras 70-71, el Cu para unas concentraciones tanto altas como bajas de ácido acético y fórmico la correlación con la carga empleada en la reducción de los productos de corrosión es baja. Es significativo el hecho de que, para unas concentraciones cercanas a 100 ppb de ácido acético, la mayoría de la carga sea de $\sim 0,01$ C. Cabe destacar que, para el caso del ácido acético, la correlación es menor que para el fórmico, por lo que se deduce una mayor corrosividad ante este contaminante. Igualmente, la baja correlación que existe entre las concentraciones de los vapores ácidos y la corrosión medida (electroquímicamente) sobre el cobre nos indica que otros factores como la humedad relativa o la presencia de otros contaminantes tienen una influencia fundamental en la corrosión en estos entornos. Por lo tanto, medir exclusivamente la concentración de estos ácidos no es suficiente para prever la corrosividad del ambiente y, con ello, establecer el riesgo en que se encuentran los bienes culturales metálicos.



Figuras 70 y 71: Carga (C) calculada de las reducciones galvanostáticas de Cu versus la concentración de ácido acético y fórmico (ppb) de los análisis realizados en los museos.



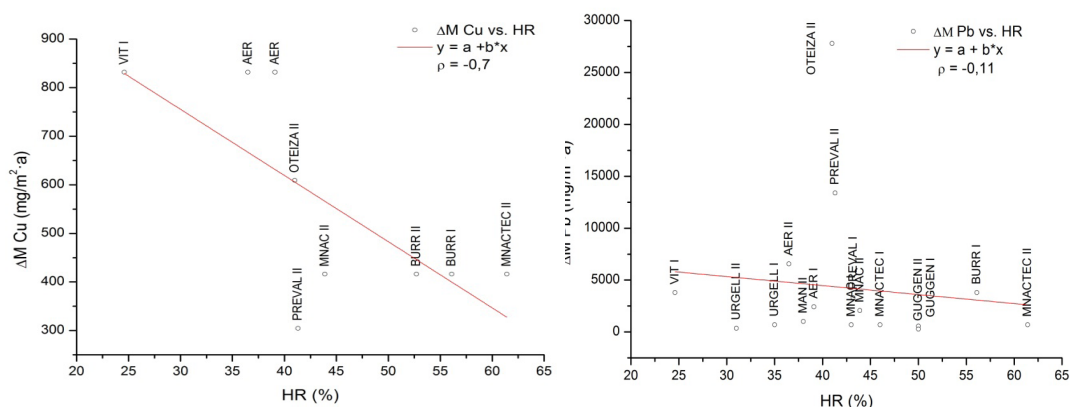
Figuras 72 y 73: Carga (C) calculada de las reducciones galvanostáticas del Pb versus la concentración de ácido acético y fórmico (ppb) de los análisis realizados en los museos..

En el caso del Pb se observan una mayor dispersión de los resultados (figuras 72-73), sobre todo en cuanto a AMER I y OTEIZA II. En este caso se calculó la carga solamente para el primer rellano de reducción galvanostática, tal y como se ha explicado con anterioridad. Es por ello que estas figuras representan la reducción de una parte de los productos de corrosión, la asociada a este primer rellano (óxidos y carbonatos bien adheridos). Al igual que con los datos gravimétricos, se puede observar cómo para el caso del ácido acético hay una buena correlación entre concentración y carga que es ligeramente inferior para el fórmico pero, igualmente, positiva. Por ello, la concentración de este tipo de contaminantes será fundamental en la corrosión del patrimonio metálico de plomo, entrando en juego, además, otros factores como la HR como se verá a continuación.

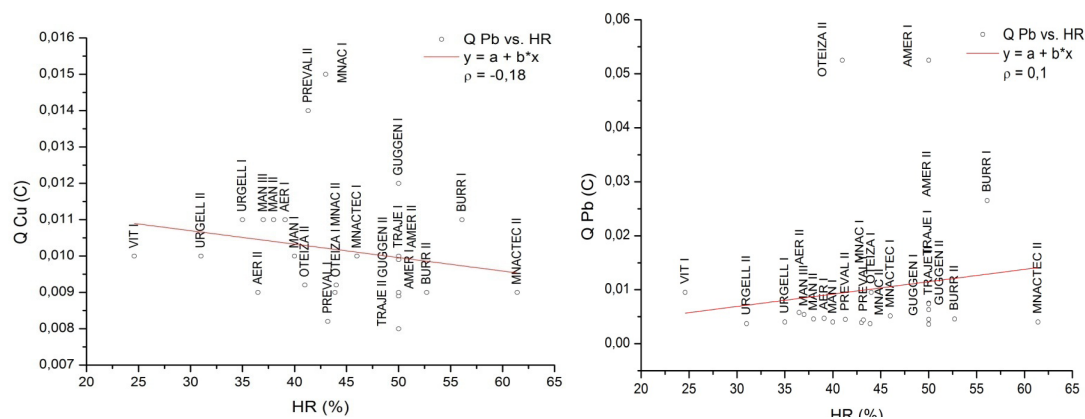
Para observar la influencia de la HR en la corrosividad se han confrontado los resultados gravimétricos y electroquímicos con la HR media de cada museo (figuras 74-77). En el caso del Cu y a pesar de la variación de la HR (desde el 25-60%) hay una gran dispersión de los resultados y mala correlación (aparentemente negativa en el caso de los datos gravimétricos) lo que no tiene sentido para un proceso de corrosión atmosférica del Cu. En los datos gravimétricos (figura 74), podría ser deberse a que para tiempos tan cortos y concentraciones tan bajas de contaminantes en los museos el incremento de masa llegaba a estar dentro del mismo porcentaje de error de la balanza, por lo que esta información no es significativa. Pero, en cualquier caso, tampoco los resultados electroquímicos (figura 76) muestran ninguna correlación, es decir, la velocidad de corrosión del Cu observada en los museos es aparentemente

independiente de la HR. En el caso del Pb la correlación de la HR con la velocidad de corrosión también es muy mala (figuras 75 y 77).

Desde un punto de vista de corrosión, a mayor HR deberíamos observar una mayor corrosión. El hecho de que no sea así en nuestro caso, puede ser debido a dos factores: por un lado, las HR representadas son valores medios, cuando en la corrosión pueden tener una influencia mayor el tiempo en el que se ha estado a HR altas que el valor medio de la misma; y por otro lado, las atmósferas estudiadas son extremadamente complejas, con compuestos que pueden actuar de manera sinérgica o antagónica (como en el caso de TR1, donde se observó la presencia de un inhibidor de corrosión), por lo que la HR media no sirve ni para el Cu ni para el Pb como predictor de la velocidad de corrosión, es decir, el control de la HR no es suficiente para asegurar una adecuada conservación del patrimonio metálico en los museos.



Figuras 74 y 75: Velocidad de corrosión (mg/m²·a) del Cu y Pb versus la HR (%) monitorizada durante los análisis en museos.



Figuras 76 y 77: Carga (C) calculada a partir de las reducciones galvanostáticas para el Cu y, para el caso del Pb, teniendo sólo en cuenta el primer rellano de reducción, versus la HR de las probetas expuestas en museos.

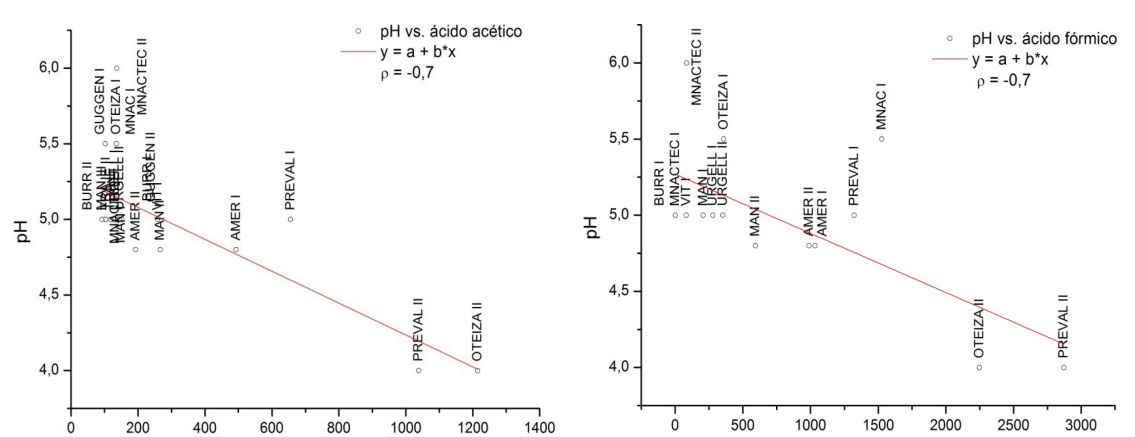
Realizando una comparación entre los resultados de medición de contaminantes por la metodología activa y pasiva, los resultados son muy similares, obteniendo cierta información complementaria dependiendo si se usa una u otra (p.ej. el ensayo acelerado a 60°C daba unas concentraciones de ácido acético en muestras donde no se había identificado). Así que se necesitará pensar previamente qué información se quiere obtener o qué contaminante se quiere analizar y también tener en cuenta el contexto de los museos porque, tal y como se mencionaba en el capítulo introductorio, el método pasivo posee mayores ventajas para realizar mediciones en vitrinas de museos que el activo. En líneas generales se puede estable-

cer una comparativa focalizada en el ámbito museístico pero entran en juego otros muchos factores (tabla 32).

Tabla 32: Diferencias entre metodología activa y pasiva para el muestreo de contaminantes en interior de museos.

Característica	Método activo	Método pasivo
Límites de detección	Más bajos	Más altos
Tiempo de exposición	Cortos/horas	Largos/días o semanas
Espacios de muestreo	Espacios grandes	Espacios pequeños
Impacto visual	Mayor impacto visual por la necesidad de bomba	Se deposita fácil y discretamente en cualquier lado
Necesidades	Museo cerrado por intendencia de apertura de vitrinas y ruido de las bombas	Museo abierto y más facilidades
Coste	Mayor coste	Menor coste
Número de muestreo	Dependerá del número de bombas	Se pueden medir simultáneamente múltiples espacios
Análisis	Cromatografía	Cromatografía
Blanco	Sí	Sí

Otra de las herramientas que han resultado ser de gran utilidad y muy fácil en su uso han sido las tiras Dancheck®. Éstas pueden usarse de manera orientativa para evaluar la presencia de ácidos en el ambiente puesto que tal y como se observa en las figuras 78 y 79, hay una buena correlación entre la concentración de ácido acético y fórmico y el pH de las tiras, a pesar de que la apreciación del color de las tiras es bastante subjetiva. Especialmente en el caso de altas concentraciones como PREVAL II y OTEIZA II, las tiras Dancheck® sirven de manera clara y sencilla como sistema de alerta.



Figuras 78 y 79: PH de las tiras Dancheck® versus concentración de ácido acético y fórmico (ppb). La correlación es muy buena, especialmente para altas concentraciones.

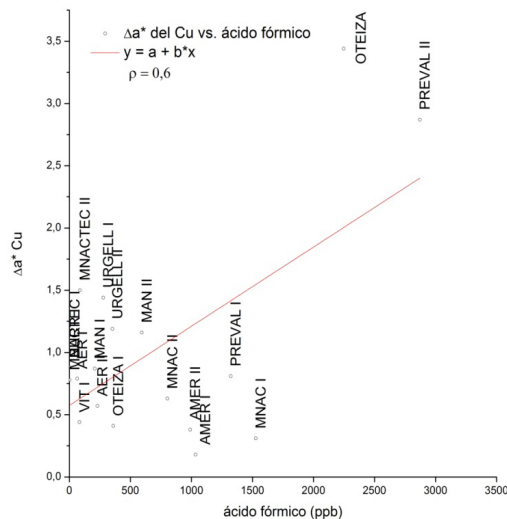
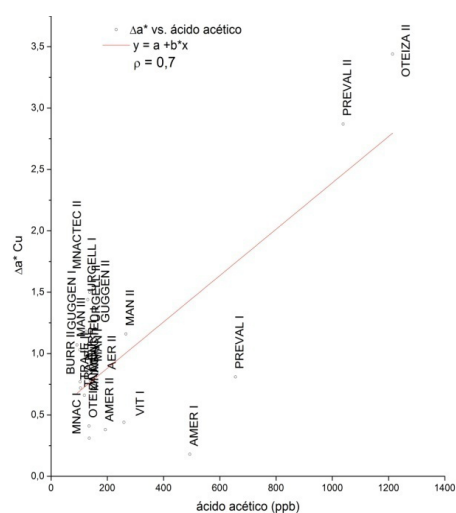
Con respecto al establecimiento de unos límites de concentración de contaminantes, se ha podido comprobar que para unas condiciones como las que se han establecido durante este trabajo, sí que se forman productos de corrosión y, por tanto, existe una degradación del material. Es decir, sí que habría un efecto adverso observable (*observable adverse effect*).

Hay diversos trabajos que hacen especial énfasis en la idea de diferenciar el cambio del daño [316]. De hecho, desde la motivación de este trabajo se ha hecho hincapié en algunas cuestiones como: ¿qué productos de corrosión consideramos aceptables en la degradación del patrimonio expuesto a COV? Se han usado diferentes metodologías y técnicas para abordar este estudio y, las más sensibles, como la electroquímica o el XPS que han permitido observar procesos de corrosión o, desde el punto de vista del patrimonio, los “cambios” en el material. En este sentido habría que evaluar qué se considera degradación o “daño” puesto que, en definitiva, la detección del cambio depende de la sensibilidad de la técnica que se aplique para evaluar la corrosión. Así, en el ámbito del patrimonio, la estética y apariencia visual es fundamental. De ahí que el uso del colorímetro también sea una herramienta muy útil para analizar los cambios de color y, por tanto, la alteración estética en nuestros materiales.

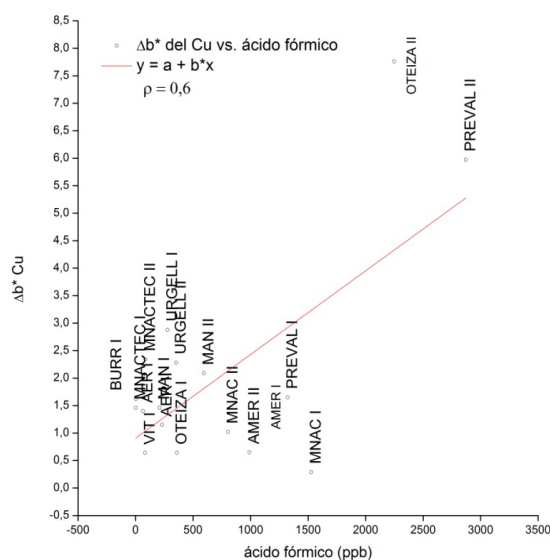
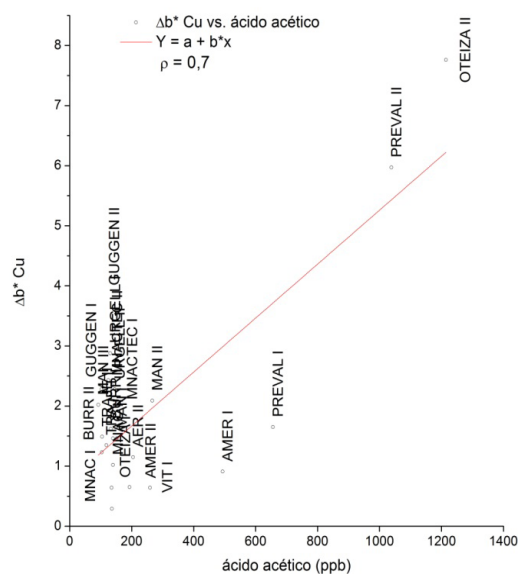
Es necesario, por lo tanto, definir qué se considera daño. Por ejemplo, en el ámbito de la corrosión de metales la pérdida de masa es la evidencia del daño pero, en el patrimonio hay diversos factores que condicionan la evaluación del daño. La norma UNE-EN 15898, “Conservación del patrimonio cultural. Principales términos generales y definiciones”[69] define *daño* como “Alteración que reduce el interés patrimonial o la estabilidad”. Por *interés patrimonial* la norma entiende “la integración de todos los valores asignados a un bien”, siendo el *valor* los “Aspectos de importancia que los individuos o una sociedad atribuye(n) a un bien”. Por lo tanto, un proceso de corrosión causará daño al bien metálico cuando se produzca una pérdida de valor del mismo, lo cual es siempre una valoración objetiva. Siendo esta valoración fundamentalmente visual, la medida de los cambios de color producidos será, como ya se ha señalado, una herramienta fundamental para cuantificar el daño por corrosión.

Tampoco se quiere decir con esto que se presuponga la inexistencia de degradación porque visualmente no sea apreciable o porque se usen unas condiciones aparentemente “ideales” establecidas en manuales (ya hemos visto que en el caso de la HR no es suficiente). Es necesario realizar un seguimiento y control de las condiciones ambientales y observar mediante sistemas tan prácticos como el uso de dosímetros metálicos como los empleados, si hay algún efecto de degradación en nuestras piezas. Teniendo en cuenta las probetas evaluadas en este trabajo, los efectos de la corrosión son existentes y, si extrapolásemos en el tiempo una exposición constante a unas concentraciones tan bajas, la degradación podría ser mucho mayor convirtiéndose en un problema irremediable.

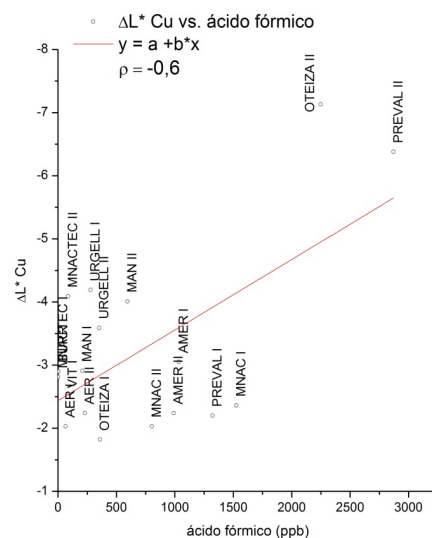
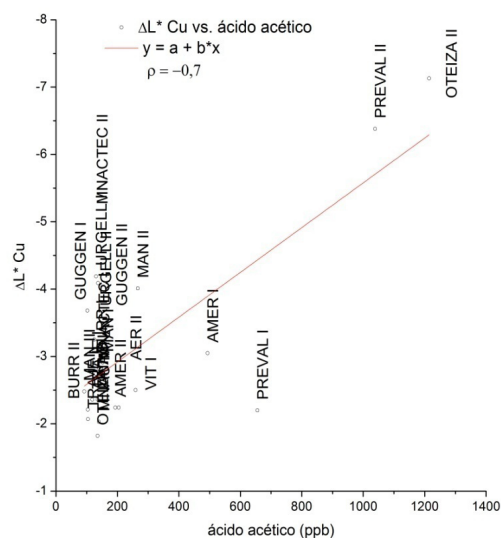
En relación con los análisis colorimétricos se pueden observar ciertas diferencias ante la presencia de ácido acético o fórmico tanto en el Cu como en el Pb. En las figuras 80 y 81 se presenta la comparativa de Δa^* , de Δb^* en las figuras 82 y 83 y del ΔL^* en las figuras 84 y 85, del Cu con respecto la concentración de ácido acético y fórmico (ppb). Se observa una cierta correlación entre el cambio de color y la concentración de ácidos, obteniéndose valores más o menos semejantes, pero hay una mayor dispersión en el caso del fórmico. El mayor cambio de color en todos los parámetros corresponde a PREVAL II y OTEIZA II, que son las vitrinas con las concentraciones más altas de ambos ácidos. Los casos que más se desvían, y presentan pocos cambios de color a pesar de tener concentraciones ácidas medias, son AMERICA I, MNAC I y PREVAL I. Estos tres casos corresponden a vitrinas con objetos de plomo que se estaban corroyendo de manera activa (escultura con bocado de plomo, escultura de Gargallo de plomo y láminas epigráficas de plomo, respectivamente), y por lo tanto podrían actuar como sumideros de los contaminantes antes de que lleguen a reaccionar con las probetas metálicas expuestas. Este efecto sumidero de los objetos expuestos se observa también en la menor pérdida de masa del Pb observada para estas vitrinas en las figuras 68 y 69.



Figuras 80 y 81: Δa^* para el Cu vs. Ácido acético y fórmico (ppb) de los ensayos en los museos.

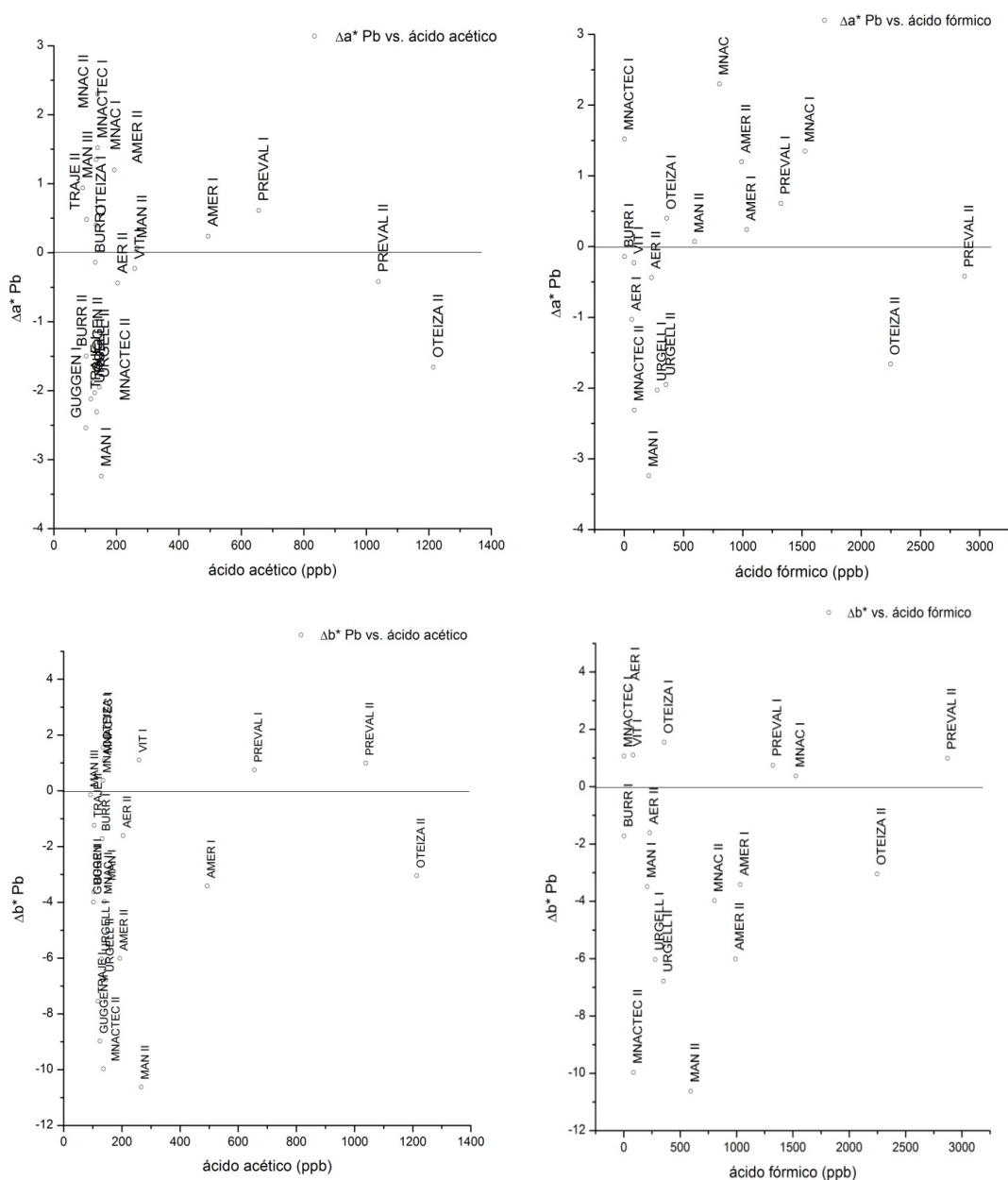


Figuras 82 y 83: Δa^* para el Cu vs. Ácido acético y fórmico (ppb) de los ensayos en los museos.

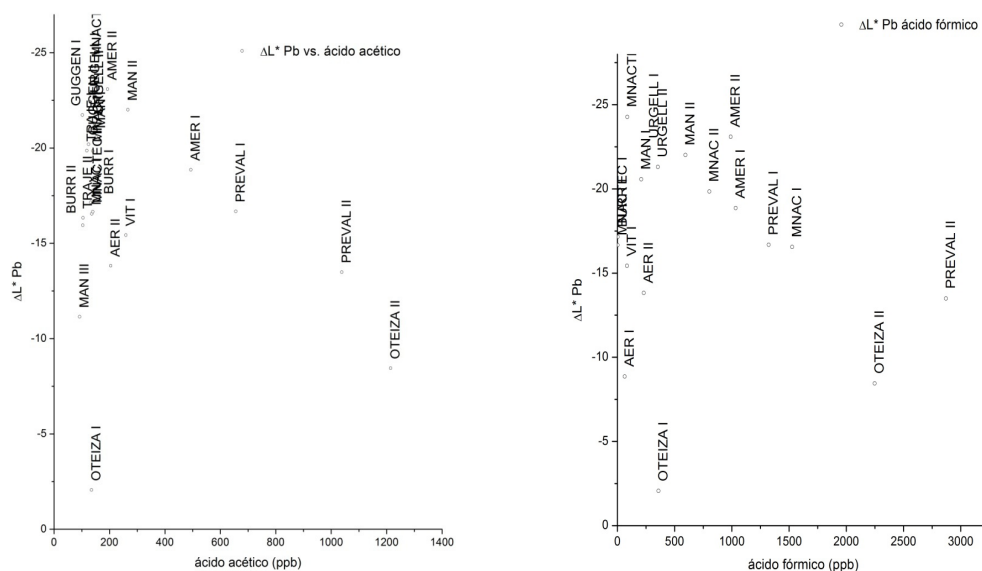


Figuras 84 y 85: Δa^* para el Cu vs. Ácido acético y fórmico (ppb) de los ensayos en los museos.

Con respecto al Pb hay una tendencia de $\Delta a^* < 0$ y $\Delta b^* < 0$ para bajas concentraciones de ácido fórmico y acético, por lo que tenderían hacia el verde y el azul estas probetas (figs. 86-89). En cambio, como ya se mencionó con anterioridad, el ΔL^* tiende hacia valores muy negativos hasta que alcanza unas concentraciones altas de contaminantes y vuelve hacia valores más positivos debido a la presencia de productos de corrosión blanquecinos como los carbonatos, acetatos y formiatos de Pb (p.ej. en OTEIZA II) (figs. 90-91).



Figuras 86-87: Δa^* y Δb^* para el Pb vs. Ácido acético y fórmico (ppb) de los ensayos realizados en museos.



Figuras 90 y 91: ΔL^* para el Pb vs. Ácido acético y fórmico (ppb) de los ensayos realizados en los museos.

En la tabla 33 se han resumido los diferentes ensayos que se han realizado para el Cu y Pb en la literatura científica con variaciones en cuanto a concentración de COV, días y HR [317]. La concentración límite planteada es la máxima de los ensayos a partir de la cual aparecen productos de corrosión como formiatos y acetatos y que, por tanto, se han marcado como límites gravimétricos (en el caso de los análisis colorimétricos los límites serían más bajos [39]. En algunos casos, como el del ácido acético a 10 ppm se ha puesto como ejemplo de límite ya que aparecen acetatos a esa concentración. En el caso de los límites establecidos por la ASHRAE se puede comprobar cómo, para los metales y en comparación con el resto, resultan extremadamente bajos y, cabe decir, poco realistas en cuanto a sostenibilidad se refiere.

Estos ensayos de laboratorio han mostrado que la HR también es fundamental a la hora de considerar las concentraciones de COV. Por ejemplo, a una HR del 100% y a unas concentraciones del 50% no se observan signos de corrosión en el caso del Cu, reduciéndose esta HR parece que se pueden ir aumentando esas concentraciones: con HR del 75% parece que se pueden alcanzar unas concentraciones de hasta 200 ppb de ácido acético pero, si reducimos a una HR del 40%, se podría elevar a concentraciones cercanas a 1000 ppb (cuando ya aparecen acetatos de Cu). En el caso del fórmico según estudios publicados [39] y lo que se ha visto en este trabajo (p.ej. AF), habrá mayor degradación si la HR es baja que alta.

Sin embargo, en el caso de los ensayos y mediciones en museos que se ha realizado en este trabajo se puede observar cómo para unas condiciones como las que se han dado durante estos análisis, para el caso del Cu, la HR no es un factor determinante en presencia de ácido acético y fórmico, aunque sí que parece tener mayor importancia en el caso del Pb. Por tanto, para el Cu se pueden fijar unas concentraciones de ácido acético y fórmico de 200 ppb mientras que, para el Pb, a partir de un 50% de HR se deberán extremar las precauciones, minimizando la presencia de estos contaminantes a 100 ppb pero, por debajo, también se pueden considerar aceptables unas concentraciones de 200 ppb. Cabe mencionar también que, para el caso del Cu y ante la presencia exclusiva de ácido fórmico, las concentraciones máximas serían de 100 ppb, sobre todo para una HR baja ($\sim < 50\%$).

Por otra parte, en el caso de los COV y su impacto en el Cu, Ag y Pb, se ha podido observar en algunos casos un efecto inhibitor de la corrosión, por lo que incluso estos contaminantes no sólo no producirán corrosión en las colecciones metálicas, sino que pueden estar ejerciendo una función de conservación preventiva. Esto se ha observado tanto en los ensayos con la mezcla Mølhav de COV (100 ppb), como con la presencia de algunas emisiones procedentes de los materiales evaluados como el benzotiazol o, incluso, terpenos como el α -pineno. Estas sustancias han sido evaluadas por sus efectos inhibidores en metales [291, 293, 315] pero, por otro lado, también pueden degradarse como el limoneno ante la presencia de O_3 , dando lugar a ácidos orgánicos tal y como se ha expuesto en la introducción de este trabajo [96].

Este tipo de reacciones también se dan con el formaldehído y acetaldehído, dando lugar al ácido fórmico y acético, respectivamente [95, 272]. Hasta ahora, ninguna investigación había observado este posible efecto positivo sobre la corrosión de ciertos contaminantes de interior, siendo este un tema que merecería una investigación específica en el futuro.

Además, se ha insistido en la idea de gestionar la corrosión y, sobre todo, en la sostenibilidad en el ámbito de la conservación preventiva, por lo que unos límites extremadamente bajos como los sugeridos por el manual de la ASHRAE no son muy realistas. Son quizá los límites establecidos como ALARA (*As Low As Reasonably Achievable*) los más idóneos ya que es imposible eliminar toda contaminación por COV, pero esto no quita para que haya un control continuado que garantice el buen estado de conservación de nuestro patrimonio, pudiéndose implementar medidas de seguimiento y mitigación, minimizando su efecto a largo plazo como se ha visto a lo largo de este trabajo.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se han logrado implementar medidas de conservación preventiva satisfactorias en varios museos en los que se habían medido altas concentraciones de COV y elevada corrosividad, de esos ambientes, comprobándose a posteriori con nuevos análisis que dichas concentraciones habían descendido. Así, en el museo de Prehistoria de Valencia y la Fundación-Museo Jorge Oteiza se establecieron unas medidas de conservación preventiva consistentes en aumentar la ventilación de la vitrina. Se pudo constatar su efectividad, pasando de unas concentraciones máximas de ácido fórmico en el caso del Museo de Prehistoria de Valencia de casi 3000 ppb a 450 ppb. Lo mismo para la Fundación-Museo Oteiza, que pasó de 2400 ppb a 650 ppb. Además se han implementado otras medidas que discutiremos posteriormente.

En el caso del Museo de América y a pesar de dar unas concentraciones de ácido fórmico elevadas (~ 1000 ppb para ambas vitrinas), no se podía contar con otra solución que la de cambiar de ubicación las piezas susceptibles de deterioro, como fue el caso de la escultura en cera con el bocado de plomo que se analizó mediante XRD. Estas vitrinas van selladas mediante siliconas y su ventilación es prácticamente imposible.

Por otra parte, con respecto al Museo Arqueológico Nacional, las dos mediciones no fueron en los mismos espacios, dando en la segunda exposición y, por ende, con la nueva museografía, unas concentraciones mayores de ácido acético, lo que es achacable tanto a los diferentes materiales utilizados como a la mayor hermeticidad de las vitrinas. Algo bastante a tener en cuenta en cuanto a conservación se refiere.

En vista de los resultados obtenidos, se pueden realizar una serie de recomendaciones para evitar los problemas de corrosión de metales causados por contaminantes de interior. Con respecto a las medidas de conservación preventiva, se tendrán que evitar maderas y derivados: DM, aglomerados, tableros laminados, recubrimientos de melamina-formaldehído (MF), poliuretano (PU), etc. También selladores “neutros” de silicona pero, si son realmente necesarios, se tendrán que respetar los tiempos de curado, testar sus posibles efectos y optar por las que sean “neutras”. También deben de evitarse los plásticos, especialmente los poliuretanos, PVA, neopreno, etc. Si se tienen que usar tejidos o papel, se preferirán aquellos que tengan un pH básico. Las pinturas, barnices y adhesivos se usarán sólo en casos necesarios, optando por las pinturas en polvo o al agua, de baja emisión, respetando sus tiempos de curado y realizando ensayos como los efectuados en este trabajo. Esto último es especialmente importante en las exposiciones temporales.

El uso de barreras de vapor como Melinex® o Marvelseal® es una gran solución para evitar el contacto directo del patrimonio con los materiales que estén emitiendo. Si hay riesgo de emisión de compuestos corrosivos, será conveniente recubrir toda la superficie.

El uso de carbón activado dentro de las vitrinas se propone como una solución efectiva. De hecho, es una de las medidas que se implementaron en la Fundación-Museo Jorge Oteiza, aparte de la ventilación, para reducir las altas concentraciones de contaminantes dentro de sus vitrinas. Otra opción sería el uso de un sistema de ventilación con un filtrado mediante carbón activado y permanganato potásico, especialmente si en nuestra colección existe plata, aunque esta solución es más compleja técnicamente y más costosa, tanto económica como energéticamente, lo que va en contra de su sostenibilidad.

Para finalizar, insistir en la necesidad de establecer protocolos o planes de conservación preventiva dentro de las instituciones culturales, que aseguren tanto una conservación del patrimonio como una gestión sostenible y eficiente por parte de las administraciones. El uso de dosímetros metálicos para evaluar la corrosividad y, por tanto, las condiciones favorables o desfavorables del ambiente dentro de una vitrina, resultan una medida eficaz. De hecho, museos como el *Kunsthistorisches* de Viena cuentan con estas herramientas dentro de las vitrinas para evaluar visualmente dicha corrosividad. Por otra parte, a la hora de considerar un material para la elaboración de una vitrina, además de contar con sus especificaciones técnicas y posibles pruebas que haya pasado en cuanto a emisiones, resulta recomendable pedir al fabricante si ha pasado algún test como el de Oddy y, si no, realizar análisis tanto de concentraciones de COV como de corrosividad o, si se dispone de unos medios limitados, usar tiras Danchek® debido a los buenos resultados que han dado en este estudio.

Tabla 33: Resumen de los distintos límites establecidos por la literatura de concentración de ácido acético y fórmico para el Cu y Pb, así como para colecciones sensibles y colecciones en general (- n.i. no hay información).

Material	Contaminante	C.(ppb)	T(días)	HR	Prod. corrosión	Ref.
Cu	Ácido acético	50	21	100	n.i.	[165]
		<10000	30	40	Cu ₂ O, Cu(OH) ₂ .2H ₂ O, Cu(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	[44, 46]
	Ácido fórmico	<500	120	100	Cu ₂ O	[148]
		<500	120	50	Cu (¿)	
	Formaldehído	<500	120	50	Cu, Cu ₂ O (oscuro)	
	Acético	<200 <5000 (gravimetría)	135	75 50%	n.i. pero no corrosión	
	Ácido acético, fórmico y formaldehído	<200+160+ 600	135	75	Cu ₂ O	[39]
	Ácido fórmico	<400 (colorimetría) <3000 (gravimetría)	135	75	Cu ₂ O	
Plomo	Ácido fórmico	<200	135	54 y 75	Litargirio	
	Ácido acético, fórmico y formaldehído	<200+600+ 37000	135	75	Plumbonacrita	
Sensible	Ácido acético	<5	-	-	-	
	Ácido fórmico	<5	-	-	-	
	Formaldehído	<0,1-5	-	-	-	
	COVT	-	-	-	-	
Colección general	Ácido acético	40-280	-	-	-	[227]
	Ácido fórmico	5-20	-	-	-	
	Formaldehído	10-20	-	-	-	
	COVT	<100 ppb	-	-	-	
ALTO	Ácido acético	200-480	-	-	-	
	Ácido fórmico	20-120	-	-	-	
	Formaldehído	16-120	-	-	-	
	COVT	700	-	-	-	
MUY ALTO	Ácido acético	600-1000	-	-	-	
	Ácido fórmico	150-450	-	-	-	
	Formaldehído	160-480	-	-	-	
	COVT	1700	-	-	-	

2. Conclusiones

Este trabajo es el primer estudio de estas características que se realiza en el sur de Europa para evaluar la presencia de COV en los museos y su posible interacción con el patrimonio metálico. Además, es también el primero que cubre una gran variedad y número de museos (16 instituciones de distintos tipos y localizaciones).

Se ha podido concluir que existe esta problemática en los museos españoles, tanto de presencia de COV como de su efecto en la degradación y corrosión del patrimonio metálico. De hecho, en la mayoría de los museos no eran conscientes de que los procesos de corrosión que tenían en algunas piezas estuvieran provocados por la presencia de estos COV, por lo que este trabajo ha servido además para crear conciencia en la comunidad de conservadores-restauradores de museos sobre esta amenaza.

La metodología utilizada para el análisis de los contaminantes y la corrosividad ambiental ha sido adecuada para alcanzar los objetivos buscados. En cuanto a la medida de contaminantes, se ha llegado a perfeccionar la metodología de captación pasiva a lo largo de diferentes ensayos y análisis en los museos. Además, se ha demostrado que las diferencias entre las metodologías de análisis activa y pasiva reside fundamentalmente en los límites de cuantificación y en las limitaciones con respecto al análisis de determinados contaminantes, por lo que su elección dependerá de las necesidades de análisis y, sobre todo, de las problemáticas planteadas en un ámbito como los museos. En líneas generales, se ha observado que la captación pasiva es mucho más práctica en los museos y, además, las tiras Danchek® han resultado ser una herramienta eficaz para evaluar la acidez ambiental por su buena correlación con la concentración de contaminantes ácidos.

Con respecto a la corrosividad, la exposición y posterior análisis de probetas de Cu y Pb también han resultado idóneos para este estudio. La metodología utilizada, adaptada a partir del test de Oddy y la norma UNE-EN ISO 11844, ha dado buenos resultados si bien, algunos de los análisis realizados para tiempos tan cortos de exposición, se han tenido que descartar porque no aportaba información muy relevante como, por ejemplo, los análisis gravimétricos para el Cu o la colorimetría para el Pb.

También se han podido contrastar diferentes técnicas como la gravimetría, colorimetría, electroquímica, XRD, Raman y XPS, obteniendo resultados complementarios en la mayoría de los casos.

En cuanto a la concentración de contaminantes, se ha podido comprobar que, al contrario de lo que se ha observado en el resto de museos analizados en el norte de Europa y EE.UU, hay una mayor presencia de ácido fórmico que de ácido acético en los museos españoles. Esto puede ser debido, principalmente, al tipo de madera y materiales utilizados. Esta diferencia se habrá de tener en cuenta para implementar medidas de conservación preventiva específicas para este tipo de contaminantes.

Las emisiones de contaminantes provenían esencialmente de los materiales de fabricación de las vitrinas pero, también, de las mismas colecciones de los museos (p.ej. la escultura de Gargallo o la de Mustieles), por lo que es un factor considerar en la exhibición y conservación de estas piezas.

Los límites de concentración para el ácido acético y fórmico sugeridos por la literatura, especialmente en el caso del libro de la ASHRAE, son muy bajos para los metales analizados, y por lo tanto poco realistas e insostenibles para los museos. De hecho, en la gran mayoría de los museos estudiados se superaban. Gracias a este trabajo se han sugerido nuevos límites que tienen en cuenta la HR gracias a los resultados obtenidos durante los análisis de concentración de COV y de corrosividad ambiental.

Estos límites son:

- » Para el Cu de 200 ppb pero, si en el ambiente hubiera riesgo de tener exclusivamente emisiones de ácido fórmico y teniendo en cuenta la HR, estos límites tendrían que reducirse 100 ppb.
- » En el caso del Pb se sugieren también unos límites de 200 ppb para HR $\leq 50\%$ y < 100 ppb para HR $> 50\%$.

Los resultados de este trabajo han mostrado por primera vez que algunos COV tienen efectos inhibidores sobre el patrimonio metálico, protegiendo frente a la corrosión causada por otros contaminantes (ácidos acético o fórmico) o humedades relativas elevadas. La evaluación sistemática de este fenómeno es un tema que requería atención en futuras investigación sobre corrosividad en interior de museos.

A la hora de evaluar la corrosividad en bienes culturales, resulta fundamental diferenciar entre *cambio* y *daño* en el patrimonio. Desde el punto de vista de la corrosión de metales el aumento de masa o el cambio en sí implica degradación o procesos de corrosión pero, desde el punto de vista del patrimonio, habrá pátinas que se consideren aceptables como las de cuprita en el cobre; en otros casos, por ejemplo, el oscurecimiento por el efecto de los sulfuros en el caso de la plata no suele tolerarse. Por ello, a pesar de que sean pátinas estables ese cambio puede presuponerse positivo o negativo según valores de significancia y contexto cultural. Como ya se ha comentado, hay que llegar a saber gestionar la corrosión puesto que es un proceso irremediable, para definir estrategias de conservación preventiva que sean sostenibles.

De hecho, los límites establecidos como ALARA (*As Low As Reasonably Acceptable*) intentan implantar esta idea de sostenibilidad en los museos ya que, en muchos casos, las limitaciones económicas y logísticas no permiten alcanzar unos límites que, como ya se ha expuesto, son muy poco realistas

En algunos de los museos estudiados la investigación realizada ha tenido un impacto inmediato, habiéndose logrado evaluar las medidas de conservación preventiva implementadas tras la identificación de riesgos para la conservación de los metales. En todos los casos se observó una reducción de la concentración de los contaminantes y de la corrosividad del ambiente, por lo que los resultados del presente trabajo han contribuido a una mejor conservación del patrimonio metálico en casos reales.

Referencias

1. A. Einstein (2005), "Física y Realidad", en *Einstein. Obra esencial*, J.M. Sánchez (ed.), Crítica, Barcelona, p. 242.
2. N.M. Gregor (1995), "The National Gallery, Londres", en *Los grandes museos históricos*, Fundación Amigos del Museo del Prado/Círculo de Lectores, p. 33-44.
3. M. Bolaños (2008), *Historia de los museos en España*, Trea.
4. D. Grosjean, L.G. Salmon y G.R. Cass (1992), "Fading of organic artists' colorants by atmospheric nitric acid: reaction products and mechanisms", *Environmental Science & Technology*, (26): p. 952-956.
5. A. Schieweck y T. Salthammer (2009), "Emissions from Construction and Decoration Materials for Museum Showcases", *Studies in Conservation*, **54**(4): p. 218-235.
6. Stevenson (1955), "On the meaning of the words cerussa and psimithium (psimythion)", *Journal of the History of Medicine and Allied Sciences*, **X**: p. 109-111.
7. P.D. Donovan y J. Stringer (1971), "Corrosion of metals and their protection in atmospheres containing organic acid vapours.", *British Corrosion Journal*, **6**(3): p. 132-138.
8. R. Watson (1789), *Chemical Essays*, London, 365.
9. J.S.S. Brame (1924), "Fuel, solid, liquid and gaseous", *Journal of the Society of Chemical Industry*, **44**(5): p. 99-128.
10. F. Southerden (1927), en *Mellors Inorganic Chemistry*, p. 573.
11. P. Dunsheath (1922), en *Electr. Rev.*, Londres, p. 690.
12. J.M. Merrick (1874), *Journal Chemical Society*, **27**: p. 1188.
13. C.T. Kingzett (1886), *Journal of the Society of Chemical Industry*, **5**: p. 7.
14. C.T. Kingzett (1888), *Journal of the Society of Chemical Industry*, **11**: p. 549.
15. C.T. Kingzett (1890), *Journal of the Society of Chemical Industry*, **13**: p. 3.
16. C.T. Kingzett y Woodcock (1912), *Journal Chemical Society*, **29**: p. 791.
17. F. Fritz (1915), *Z. angew. Chem*, **18**(1): p. 272.
18. C. Lalli (2004), "L'impatto ambientale sulle opere d'arte esposte all'aperto e problema di degrado", en *Monumenti in bronzo all'aperto. Esperienze di conservazione a confronto*, P. Letardi, I. Trentin, y G. Cutugno (ed.), Nardini, Florencia, p. 59-68.
19. P. Begin, S. Deschatelets, D. Gratten, N. Gurnagul, J. Iraci, E. Kaminska, D. Woods, y X. Zou (1999), "The effects of air pollution on paper stability", *Restaurator*, **20**: p. 1-21.
20. R. Larsen (1997), "Deterioration and conservation of vegetable tanned leather", *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, **10**: p. 54-61.
21. D. Grosjean, E. Grosjean y E.L.W. II (1993), "Fading of colorants by a mixture of photochemical oxidants", *Atmospheric Environment*, **5**: p. 765-72.
22. D. Grosjean, E. Grosjean, y E.L.W. II (1994), "Fading of colorants by atmospheric pollutants: Reflectance spectroscopy studies", *Science of the Total Environment*, **3**: p. 213-226.
23. D. Grosjean, P.M. Whitmore, G.R. Cass y J.R. Druzik (1988), "Ozone fading of natural organic colorants: mechanisms and products of the reaction of ozone with indigo", *Environmental Science & Technology*, **22**(3): p. 1357-61.

24. B. Lavédrine (1997), "An assessment of pollution and its effects on photographic collections", *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, **10**: p. 87-92.
25. J.E. Svensson y L.G. Johansson (1996), "The synergistic effect of hydrogen sulfide and nitrogen dioxide on the atmospheric corrosion of zinc", *Journal of the Electrochemical Society*, **143**(1): p. 51-58.
26. S. Watts (1999), "Hydrogen sulphide levels in museums: What do they mean?", en *Indoor air pollution: detection and mitigation of carbonyls*, 1999, Glasgow.
27. L.R. Green (1992), "Environmental news: Low-fired ceramics and H₂S", *Museums Journal*, **36**.
28. VV.AA. (2009), *The effects of air pollution on cultural heritage*, J. Watt, et al. (ed.): Springer.
29. L. Robbiola, C. Fiaud, y S. Pennec (1993), "New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation", en *ICOM-CC 10th triennial meeting*, 1993, Washington DC.
30. L.S.G. Byne (1999), "The corrosion of shells in cabinets", *Journal of Conchology*, **9**: p. 172-178.
31. A.W. Brokerhof y M.v. Bommerl (1996), "Deterioration of calcareous materials by acetic acid vapour: A model study", en *11th Triennial Meeting ICOM Committee for Conservation*, 1996, Edimburgo: ICOM.
32. L.T. Gibson, B.G. Cooksey, D. Littlejohn y N.H. Tennent (1997), "Characterisation of an unusual crystalline efflorescence on an Egyptian limestone relief", *Analytica Chimica Acta*, **337**: p. 151-164.
33. L.T. Gibson y C.M. Watt (2010), "Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments", *Corrosion Science*, **52**(1): p. 172-178.
34. A. Boccia-Paterakis (1990), "A preliminary study of salt efflorescence in the collection of the ancient Agora, Athenes, Greece", en *9th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation*, 1990, Dresden: ICOM.
35. L. Robinet, K. Eremin, B. Cobo y L.T. Gibson (2004), "A Raman spectroscopy study of pollution-induced glass deterioration", *Journal of Raman spectroscopy*, **35**: p. 662-670.
36. A.L. Dupont y J. Tétreault (2000), "Cellulose degradation in an acetic acid environment", *Studies in Conservation*, **45**: p. 201-210.
37. J.L. Bigourdan y J.M. Reilly (2000), "Effectiveness of storage conditions in controlling the vinegar syndrome: preservation strategies for acetate base motion-picture film collections", en *Image and sound archiving and access: the challenges of the 3rd millennium*, M. Auberty y R. Billeaud (ed.), CNC, Paris, p. 14-34.
38. J. Tétreault (1992), "Corrosion of copper, zinc and lead in acetic acid vapour", CCI.
39. J. Tétreault, E. Cano, M.v. Bommel, D. Scott, M. Dennis, M.-G. Barthés-Labrousse, L. Minel y L. Robbiola (2003), "Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapours", *Studies in Conservation*, **48**(4): p. 237-249.
40. J. Tétreault, C. Leygraf, y B. Rendahl (1998), "Characterisation of corrosivity in indoor atmospheres with different metals and evaluation techniques", *British Corrosion Journal*, **33**(1): p. 59-66.
41. J. Tétreault, J. Sirois y E. Stamatopoulou (1998), "Studies of lead corrosion in acetic acid environments", *Studies in Conservation*, **43**: p. 17-32.

42. A. Echavarría, F. Echevarría, C. Arroyave, E. Cano y J.M. Bastidas (2003), "Carboxylic acids in the atmosphere and their effect on metal degradation", *Corrosion Reviews*, **21**: p. 395-409.
43. A. López-Delgado, E. Cano, J.M. Bastidas y F.A. López (2001), "A comparative study on copper corrosion originated by formic and acetic vapours", *Journal of Materials Science*, **36**: p. 5203-5211.
44. E. Cano, J. Simancas, L. Narváes y J.M. Bastidas (2004), "Study of copper corrosion by acetic acid vapours at 40 and 80% relative humidities", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **43**(2): p. 212-215.
45. D.M. Bastidas, V.M.L. Iglesia, E. Cano, S. Fajardo y J.M. Bastidas (2008), "Kinetic study of formate compounds developed on copper in the presence of formic acid vapor", *Journal of Electrochemical Society*, **155**(12): p. C578-C582.
46. E. Cano, C.L. Torres, y J.M. Bastidas (2001), "An XPS study of copper corrosion originated by formic acid vapour at 40% and 80% Relative Humidity", *Materials and Corrosion, Werkstoffe und Korrosion*, **52**: p. 667-676.
47. D. Lafuente y E. Cano (2012), "La contaminación por compuestos orgánicos en museos y exposiciones: estudio, análisis y efectos sobre el patrimonio cultural metálico", en *La Ciencia y el Arte IV. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, MECD, IPCE, Madrid, p. 273-278.
48. D. Lafuente y E. Cano (2011), "El uso de probetas metálicas como dosímetros", en *XVIII Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*.
49. D. Lafuente, E. Cano y T. Gómez (2011), "Degradación del patrimonio metálico causada por ácidos orgánicos en museos y exposiciones: el caso del Museo de América (Madrid)", en *IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal*, MECD, IPCE, Madrid, p. 141-152.
50. D. Lafuente, E. Cano, I. Llorente, A. Crespo, J. Künne y A. Schieweck (2014), "The effects of organic pollutants on metals in museums: corrosion products, synergistic effects and the influence of climatic parameters", en *Metal 2013*, ICOM-CC, Edimburgo (Escocia).
51. D. Lafuente, M. Jiménez y E. Cano (2016), "Los efectos de dos COV en la simulación de una vitrina en una exposición temporal", en *Metal España 2015*, Segovia.
52. D. Lafuente, E. Martín y E. Cano (2013), "Indoor pollution and metal corrosion by organic acids: case study of the Oteiza Museum", en *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, M.A. Rogerio-Candelera, M. Lazzari, y E. Cano (ed.), CRC Press, Londres.
53. A. Paterakis, D. Lafuente, y E. Cano (2010), "The corrosive influence of acetic acid emissions on bronze and the efficacy of two protective coatings", en *Metal 2010*, ICOM-CC, Charleston (EE.UU).
54. D. Grosjean (1989), "Organic acids in Southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes", *Environmental Science&Technology*, **23**: p. 1506-1514.
55. A.J. Muller y C. McCrory-Joy (1987), "Chromatographic analysis of copper patinas formed in the atmosphere", *Corrosion Science*, **27**(7): p. 695-701.
56. A. Schieweck, B. Lohrengel, N. Siwinski, C. Genning y T. Salthammer (2005), "Organic and inorganic pollutants in storage rooms of the Lower Saxony State Museum Hanover, Germany.", *Atmospheric Environment*, **39**: p. 6098-6108.

57. C. Grzywacz y N.H. Tennent (1994), "Pollution monitoring in storage and display cabinets: carbonyl pollutant levels in relation to artifact deterioration", en *Preventive Conservation Practice, Theory and Research*, 1994, Ottawa: IIC.
58. T. Oikawa, T. Matsui, Y. Matsuda, T. Takayama, H. Niinuma, Y. Nishida, K. Hoshi y M. Yagatai (2005), "Volatile organic compounds from wood and their influences on museum artifact materials I. Differences in wood species and analyses of casual substances of deterioration.", *The Japan Wood Research Society*, **51**: p. 363-369.
59. I.D. Rushworth, C. Higgitt, M. Smith y L.T. Gibson (2014), "Non-invasive multiresidue screening methods for the determination of pesticides in heritage collections", *Heritage Science* **2**(3).
60. B. Sánchez, O. Vilanova, M.C. Canela y T. Gómez (2015), "Calidad del aire interior de las vitrinas en el nuevo Museo Arqueológico Nacional", *Boletín del MAN*.
61. J. Tétreault, A.-L. Dupont, P. Bégin y S. Paris (2013), "The impact of volatile compounds released by paper on cellulose degradation in ambient hygrothermal conditions", *Polymer Degradation and Stability*, **98**: p. 1827-1837.
62. H.J. Plenderleith (1965), *The Conservation of Antiquities and Works of Art: Treatment, repair and Restoration*(ed.), Londres: Oxford University Press.
63. R.L. Feller (1963), "Standards of Exposure to Light", *Bulletin of the American Group IIC*, **4**(1): p. 10-12.
64. N. Stolow (1968), "Standards for the care of works of art in transit", en *London Conference on Museum Climatology*, London, p. 271-284.
65. T.M.P. Committee (1964), "The Murray Pease Report", *Studies in Conservation*, **9**: p. 116-121.
66. AENOR (2016), UNE-EN ISO 16648: Conservación del patrimonio cultural. Métodos de transporte.
67. AENOR (2016), UNE-EN ISO 15946: Conservación del patrimonio cultural. Principios de embalaje para el transporte.
68. AENOR (2016), UNE-EN ISO 15999-1: Conservación del patrimonio cultural. Pautas para el diseño de vitrinas de exposición y conservación de bienes. Parte 1: Requisitos generales.
69. AENOR (2012), UNE-EN ISO 15898: Conservación del patrimonio cultural. Principales términos generales y definiciones".
70. D. Grattam y S. Michalski (2015), *Environmental guidelines for museums*, 2015.
71. S. Michalski (2006), "Preservación de las colecciones", en *Cómo administrar un museo: manual práctico*, ICOM, París, p. 51-90.
72. VV.AA. (2005), *Criterios para la elaboración del Plan Museológico*, M. Chinchilla, I. Izquierdo y A. Azor (ed.): MECO.
73. B. Culubret, M. Hernández, E. Hidalgo, M. Martínez y C. Rallo (2008), *Guía para un Plan de protección de colecciones ante emergencias*, MCU.
74. S. Michalski y J.L. Pedersoli (2016), *The ABC Method. A risk management approach to the preservation of cultural heritage*, Canadian Conservation Institute.

75. J.A. Herráez, G. Enríquez, M.J. Pastor y T. Gil (2014), "Manual de seguimiento y análisis de condiciones ambientales", IPCE, MECD, Madrid.
76. AENOR (2009), UNE-EN ISO 11844: Corrosión de metales y aleaciones. Clasificación de la baja corrosividad de las atmósferas de interior.
77. AENOR (2012), UNE-EN ISO 9223: Corrosión de los metales y aleaciones. Corrosividad de atmósferas. Clasificación, determinación y estimación.
78. AENOR (2012), UNE-EN ISO 9224: Corrosión de los metales y aleaciones. Corrosividad de atmósferas. Valores de referencia para las categorías de corrosividad.
79. AENOR (2012), UNE-EN ISO 9925: Corrosión de los metales y aleaciones. Corrosividad de atmósferas. Medida de los parámetros ambientales que afectan a la corrosividad de las atmósferas.
80. AENOR (2012), UNE-EN ISO 9226: Corrosión de los metales y aleaciones. Corrosividad de atmósferas. Determinación de la velocidad de corrosión de las probetas de referencia para la evaluación de la corrosividad.
81. O.A. Goncharova, Y.I. Kuznetsov, N.N. Andreev y E.A. Nad'kina (2017), "Depositing nanolayers of volatile organic compounds on metals for higher resistance to atmospheric corrosion", *Protecting of metals and physical chemistry of surfaces*, **52**(7): p. 1140-1146.
82. AENOR (2012), UNE-EN ISO 15898: Conservación del patrimonio cultural. Principales términos generales y definiciones.
83. S. Michalski (2006), "Preservación de las colecciones", en *Cómo administrar un museo: manual práctico*, ICOM, París.
84. J.C. Rico (1994), *Museos, Arquitectura, Arte. Los espacios expositivos*, Sílex.
85. L. Goldberg (1996), "A history of pest control measures in the anthropology collections, national museum of natural history, Smithsonian Institution", *American Institute for Conservation*, **35**: p. 23-43.
86. V. Purewal (2001), "The identification of four persistent and hazardous residues present on historic plant collections housed within the national museum and galleries of Wales", *Collection Forum*, **16**: p. 77-86.
87. P.J. Sirois (2001), "The analysis of museum objects for the presence of arsenic and mercury: Non destructive analysis and sample analysis", en *Collection Forum* **16**: p. 65-75.
88. C. Hawks (2001), "Historical survey of the sources of contamination of ethnographic materials in museum collections", *Collection Forum*, **16**: p. 2-11.
89. J. Tétreault (1992), "Materials of construction, materials of destruction", en *3º Colloque International de l'association des restaurateurs d'art et d'archéologie de formation universitaire: la conservation preventive*, París, p. 163-176.
90. J. Tétreault (1994), "Display materials: the good, the bad and the ugly", en *Exhibition and Conservation*, *Scottish Society for Conservation and Restoration*, Edimburgo, p. 79-87.
91. P. Brimblecombe (2003), "The balance of environmental factors attacking artifacts", en *Durability and Change: Science, Responsibility and Cost of Sustaining Cultural Heritage*, P.B. W. E. Krumbein, D. E. Cosgrove, S. Staniforth. (ed.), WileyBlackwell United Kingdom, p. 67-79.
92. I.G. Book goldbook.ipauc.org/html/R/R05267.html.

93. J.A. González (1989), *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Madrid: CENIM-CSIC.
94. M.R. Raychaudhuri (2000), "Formaldehyde oxidation and lead corrosion", *Studies in Conservation*, **45**: p. 226-232.
95. A. Schieweck (2009), *Airborne pollutants in museum showcases. Material emissions, influences, impact on artworks*, Lehrgebiet Kunsttechnologie, Konservierung und Restaurierung von Kunst und Kulturgut, Dresden.
96. E. Uhde y T. Salthammer (2007), "Impact of reactions products from building materials and furnishings on indoor quality - A review of recent advances in indoor chemistry", *Atmospheric Environment*, **41**(15): p. 3111-3128.
97. L.T. Gibson, A. Ewlad-Ahmed, B. Knight, V. Horie, G. Mitchell y C.J. Robertson (2012), "Measurement of volatile organic compounds emitted in libraries and archives: an inferential indicator of paper decay?", *Chemistry Central Journal*, **6**: p. 6-42.
98. VV.AA. (2015), *Plan Nacional de Emergencias y Gestión de Riesgos en Patrimonio Cultural*(ed.): MECD-IPCE.
99. VV.AA. (2011), *Plan Nacional de Patrimonio Industrial*, MECD-IPCE.
100. E. Cano (2000), *Efectos de los vapores de los ácidos acético y fórmico en la degradación y patinado del cobre*, Conservación-Restauración, Vol. Bellas Artes. 2000, Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
101. D. Stulik y C. Grzywacz (1992), "Cabonyl pollutants in the museum environment: an integrated approach to the problem", en *Conservation-Restoration des Biens Culturels. La Conservation Préventive*, ARAAFU, París.
102. C. Grzywacz (1993), "Using passive sampling devices to detect pollutants in Museum environments", en *10th Triennial Meeting ICOM-CC*, ICOM-CC, Washington DC, p. 610-615.
103. C.M. Grzywacz (2006), *Monitoring for Gaseous Pollutants in Museum Environments*(ed.), Los Ángeles: The Getty Conservation Institute.
104. T.E. Graedel (1987), "Copper patinas formed in the atmosphere I, II, III", *Corrosion Science*, **27**(7): p. 639-769.
105. D. Persson y C. Leygraf (1995), "Metal Carboxylate Formation during indoor Atmospheric Corrosion of Cu, Zn and Ni", *Journal Electrochemical Society*, **142**(5): p. 1468-1477.
106. C.M. Grzywacz y N.H. Tennent (1994), "Pollution monitoring in storage and display cabinets: carbonyl pollutant levels in relation to artifact deterioration", en *Preventive Conservation Practice, Theory and Research, IIC Ottawa Congress*, 1994, Ottawa: IIC.
107. AENOR (2006), UNE-EN ISO 16000-6: Aire de interiores. Determinación de compuestos orgánicos volátiles en aire de interiores y de cámaras de ensayo mediante muestreo activo con adsorbente Tenax TA, desorción térmica y cromatografía de gases empleando MS/FID.
108. AENOR (2006), UNE-EN ISO 16000-4: Determinación de formaldehído. Método de muestreo difusivo.
109. AENOR (2006), UNE-EN ISO 16000-9: Determinación de la emisión de compuestos orgánicos volátiles de los productos de construcción y del mobiliario. Método del ensayo de emisión en cámara.

110. AENOR (2006), UNE-EN ISO 16000-10: Determinación de la emisión de compuestos orgánicos volátiles de los productos de la construcción y del mobiliario. Método del ensayo de emisión en célula.
111. G. Claussen (1997), "ECA 19: Total volatile organic compounds (TVOC) in indoor air quality investigations".
112. T. Salthammer (2014), "Very volatile organic compounds: an understudied class of indoor air pollutants", *Indoor Air*, **26**(1).
113. C.J. Weschler (2009), "Changes in indoor pollutants since the 1950s", *Atmospheric Environment*, **43**: p. 153-169.
114. S. Salthammer, R. Mentese y R. Martutzky (2010), "Formaldehyde in the indoor environment", *Chem. Rev.*, **110**: p. 2536-2572.
115. T. Salthammer, S. Mentese y R. Marutzky (2010), "Formaldehyde in the indoor environment", *Chem. Rev.*, **110**: p. 2536-2572.
116. VV.AA. (2009), *Organic indoor air pollutants: occurrence, measurement, evaluation*, T. Salthammer y E. Uhde (ed.): Wiley-VCH.
117. R. Scarisbrick (1955), *Modern methods for plants analysis*(ed.), Berlín: Sprynger-Verlag.
118. C. Grzywacz "Sampling and analysis of the atmosphere surrounding an Egyptian Mummy".
119. T. Salthammer y S. Kephalopoulos (2000), "Assessment of material emission on IAQ", en *Healthy Buildings 2000-Workshop Summaries*, 2000, Helsinki.
120. P. Wolkoff, C.K. Wilkins, P.A. Clausen, y G.D. Nielsen (2005), "Organic compounds in office environments- sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry", *Indoor Air*: p. 1-13.
121. B.A. Tichenor y L.E. Sparks (1996), "Managing exposure to indoor air pollutants in residential and office environments", *International Journal of Indoor Environment and Health*, **6**(4): p. 259-270.
122. T. Salthammer y M. Bahadir (2009), "Occurrence, dynamics and reactions of organic pollutants in the indoor environment", *Clean Soil Air Water*, **37**(6): p. 417-435.
123. VV.AA. (1996), *Characterising sources of indoor air pollution and related sink effects*, B.A. Tichenor (ed.), Filadelfia (EE.UU): American Society for Testing and Materials.
124. L.E. Sparks, B.A. Tichenor, J. Chang y Z. Guo (1996), "Gas-phase mass transfer model for predicting volatile organic compound (VOC) emission rates from indoor pollutant sources", *International Journal of Indoor Environment and Health*, **6**(1): p. 31-40.
125. D.F. Packman (1960), "The acidity of wood", *Holzforschung*, **14**(6): p. 178-183.
126. P.C. Arni, G.C. Cochrane, y J.D. Gray (1965), "The emission of corrosive vapours by wood. I. Survey of the acid-release properties of certain freshly felled hardwoods and softwoods.", *Journal of Applied Chemistry*, **15**: p. 305-313.
127. G. Schikorr (1961), "Über die Korrosion von Metallen in hölzernen Gehäusen", *Werkstoffe und Korrosion*, **12**(1): p. 1-10.
128. P.D. Donovan (1965), "The corrosion of metals by vapours from air-drying paints", *Corrosion Science*, **5**(12?): p. 803-814.
129. H. Wexler (1964), "Polymerization of drying oils", *Chem Rev*, **64**(4): p. 591-611.

130. Cawthorne, Flavell, Ross, y Pinchin (1969), *British Corrosion Journal*, **4**: p. 35.
131. S.M. Blackshaw y V.D. Daniels (1978), "Selecting safe materials for use in the display and storage of antiquities", en *5th Triennial Meeting ICOM*, ICOM, Zagreb, p. 1-9.
132. W.A. Oddy (1973), "An Unsuspected danger in display", *Museums Journal*, **73**(1): p. 27-28.
133. T. Padfield, D. Erhart, y W. Hopwood (1982), "Trouble in store", en *Science and technology in the service of conservation*, IIC, Washington, p. 24-27.
134. E. Weyde (1972), "A simple test to identify gases which destroy silver images", *Photographic Science and Engineering*, **16**: p. 283-286.
135. V.D.D. S.M. Blackshaw (1979), "The testing of materials for use in storage and display in Museums", *The Conservator*, **3**: p. 16-19.
136. W.R. Hopwood (1979), "Choosing materials for prolonged proximity to museum objects", en *Preprints of the AIC Meeting*, 1979, Toronto.
137. T.J. Collings y F.J. Young (1976), "Improvements in some tests and techniques in photograph conservation", *Studies in Conservation*, **21**: p. 79-84.
138. D. Stulik y C. Grzywack (1992), "Carbonyl pollutants in the museum environment: an integrated approach to the problem", en *3 colloque international de l'ARAAFU*, La Conservation Préventive, Paris, p. 199-205.
139. C.E. Miles (1986), "Wood coatings for display and storage cases", *Studies in Conservation*, **31**: p. 114-124.
140. G. Werner (1987), "Corrosion of metal caused by wood in closed spaces", en *Recent advances in the conservation and analysis of artifacts*, Summer School Press, London, p. 185-187.
141. M. Risholm-Sundman, M. Lundgren, E. Vestin, y P. Herder (1998), "Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood", *Holz als Roh- und Werkstoff*, **56**(2): p. 125-129.
142. P. Brimblecombe (1990), "The composition of Museum Atmospheres", *Atmospheric Environment*, **24B**(1): p. 1-8.
143. B. Metro y C. Grzywacz (1992), "A showcase for preventive conservation", en *La Conservation Préventive: Conservation-Restauration des Biens Culturels Recherches et Techniques Actuelles*, 3e colloque de A.R.A.A.F.U, Paris, p. 207-220.
144. D. Grosjean y P. Sucha (1991), "Removal of Air Pollutant mixtures from Museum display cases", *Studies in Conservation*, **36**: p. 129-141.
145. J. Tétreault (1992), "Matériaux de construction, matériaux de destruction.", en *3 colloque international de l'ARAAFU*, Paris, p. 163-176.
146. J.L. Down, M.A. MacDonald, J. Tétreault, y R.S. Williams (1996), "Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute-An evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives", *Studies in Conservation*, **41**: p. 19-44.
147. J. Tétreault y E. Stamatopoulou (1997), "Determination of concentrations of acetic acid emitted from wood coatings in enclosures.", *Studies in Conservation*, **42**: p. 141-156.
148. D. Thickett (1997), "Relative effects of formaldehyde, formic and acetic acids on lead, copper and silver", *Conservation Research Group*, p. 1-14.

149. L.R. Lee (1995), "Investigation of air quality inside showcases in Gallery 46", en *Conservation Research Group Internal Report 1995/25.*, British Museum, Londres.
150. D. Thickett (1997), "Investigation on sealing methods for timber composites", en *Conservation Research Group Internal Report*, British Museum, London.
151. M. Ryhl-Svendsen (2006), "Indoor air pollution in museums: prediction models and control strategies", *Reviews in Conservation*, **7**: p. 27-41.
152. D. Lafuente (2010), "Conservación preventiva del patrimonio cultural metálico en museos. Estudio de la presencia de ácidos orgánicos mediante captadores pasivos: la aplicación de técnicas de análisis", en *JIA 2010*, 2010, UAB (Barcelona).
153. VV.AA: (2005), *Cuidado, manejo y conservación de las colecciones biológicas*, J.E. SimonsyY. Muñoz-Saba (ed.): Universidad Nacional de Colombi.
154. J.R. Nichols (1934), "Deterioration of shells when stored in oak cabinets", *Journal of the Society of Chemical Industry*, **53**(1): p. 1077-1087.
155. T.B. N.H. Tennent (1985), "The deterioration of mollusca collections: identification of shell efflorescence", *Studies in Conservation*, **30**: p. 73-85.
156. K. Linnow, L. Halsberghe y M. Steiger (2007), "Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment", *Journal of Cultural Heritage*, **8**(1): p. 44-52.
157. E.W. FitzHugh y R.J. Gettens (1971), "Calcite and other efflorescent salts on objects stored in wooden museum cases", en *Science and Archaeology*, R.H. Brill (ed.), The MIT Press, Cambridge, p. 91-102.
158. L. Robinet, K. Eremin, B. Cobo y L.T. Gibson (2004), "A Raman spectroscopic study of pollution-induced glass deterioration.", *Journal of Raman spectroscopy*, **35**: p. 662-670.
159. M. Nockert y T. Wadsten (1978), "Storage of Archaeological Textile finds in sealed boxes", *Studies in Conservation*, **23**(1): p. 38-41.
160. W.H.J. Vernon (1929), "The open-air corrosion of copper: a chemical study of surface patin", *Journal Institute of Metals*, **42**: p. 181-202.
161. W.H.K. Vernon (1934), "Basic copper carbonate and green patina", *Journal Chemical Society*: p. 1853-1859.
162. F. Dickinson (1928), *Journal Institute of Metals*, **39**: p. 280.
163. R.M. Burns y W.E. Campbell (1929), "55th General Meeting", *Am. Electrochemical Soc.*: p. 271.
164. U.R. Evans (1960), *The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications*(ed.), Londres: Edward Arnold LTD.
165. S.G. Clarke y E.E. Longhurst (1961), "The corrosion of metals by acid vapours from wood", *Journal of Applied Chemistry*, **11**: p. 435-443.
166. A.G. Ferris y P. Walker (1965), *Rep. The United Kingdom Atomic Energy Authority*, **0**(71): p. 64.
167. D. Čermáková y Y. Vlčková (1971), "Corrosive effect of plastics rubber and wood on metals in confined spaces", *British Corrosion Journal*, **6**: p. 17-22.
168. T. Padfield y D. Erhardt "Report n. 3366", Conservation Analytical Laboratory (CAL) Smithsonian Institution, Washington DC.

169. T. Padfield "Report n. 3472", Conservation Analytical Laboratory (CAL) Smithsonian Institution, Washington DC.
170. W. Hopwood "Report n. 3432", Conservation Analytical Laboratory (CAL) Smithsonian Institution, Washington DC.
171. P. Brimblecombe (1992), "The balance of Environmental factor attacking artifacts", en *Durability and Change*, W.E. Krumbein (ed.), Wiley, Sussex.
172. D.A. Scott y L. Swartz (2002), "Examination, conservation and analysis of a gilded Egyptian bronze Osiris", *Journal of Cultural Heritage*, **3**: p. 333-345.
173. J.M. Bastidas, M.P. Alonso, E.M. Mora y B. Chico (1995), "Corrosion of bronze by acetic acid and formic acid vapours, sulphur dioxide and sodium chloride particles", *Materials and Corrosion, Werkstoffe und Korrosion*, **46**: p. 515-519.
174. C. Grzywacz y N.H. Tennent (1997), "The threat of organic carbonyl pollutants to museum collections", *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, **10**: p. 98-104.
175. A. López-Delgado, J.M. Bastidas, M.P. Alonso y F.A. López (1997), "Influence of acetic and formic vapours on patinated artistic bronze", *Journal of Materials Science Letters*, **16**: p. 776-779.
176. E. Johansson, C. Leygraf, y B. Rendhal (1998), "Characterisation of corrosivity in indoor atmospheres with different metals and evaluation techniques", *British corrosion Journal*, **33**(1): p. 59-66.
177. E. Cano, J.M. Bastidas, J.L. Polo, y N. Mora (2001), "Study of the effect of acetic acid vapor on copper corrosion at 40% and 80% of Relative Humidity", *Journal of Electrochemical Society*, **148**(11): p. B431-B437.
178. D.W. Rice, P. Peterson, E.B. Rigby, P.B.P. Phipps, R.J. Cappell y R. Tremoureaux (1981), "Atmospheric corrosion of copper and silver", *Journal Electrochemical Society*, **128**: p. 275-284.
179. A. López-Delgado, E. Cano, J.M. Bastidas, y F.A. López (2001), "A comparative study on copper corrosion originated by formic and acetic acid vapours", *Journal of Materials Science*, **36**: p. 5203-5211.
180. J. Tétreault, E. Cano, M. Van-Bommel, D. Scott, M.G. Barthes-Labrousse, L.L. Minell, y L. Robbiola (2004), "Corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours", *Studies in Conservation*, **48**(4): p. 237-250.
181. V. Costa y F. Urban (2006), "Lead and its alloys: metallurgy, deterioration and conservation", *Reviews in Conservation* (6): p. 48-62.
182. A. Echavarría, H. Vilca-Meléndez y I. Vieira (2003), "Estudios de caracterización de productos de corrosión en ambientes de ácido acético y sulfhídrico", en *Latincorr2*, 2003.
183. P. Brimblecombe (1998), "Thresholds and damage", en *Indoor Air Pollution: Detection and Mitigation of Carbonyls. Presentation, Abstracts and Additional Notes: Glasgow 1998*, L. Gibson (ed.), Intituut Collectie Nederland (ICN), Ámsterdam.
184. H. Gil (2007), *Quantitative in situ analysis of initial atmospheric corrosion of copper induced by carboxylic acids*(ed.), Estocolmo, Suecia: Universietsservice.
185. K. Hallett, D. Thickett, D.S. McPhail, y R.J. Chater (2003), "Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum", *Applied surface Science*, **203-204**: p. 789-792.

186. A. Justo, J.M. Martínez, A. Cea, J.L. Pérez y E. Jiménez (2001), "Estudio científico de los tubos sonoros de metal del órgano Francisco Pérez de Valladolid (s. XVIII). Alcalá de los Gazules (Cádiz)", en *III Congreso Nacional de Arqueometría*, Secretariado de publicaciones, Sevilla, p. 571-578.
187. V. Kontozova, F. Deutsch, R. Godoi, A.F.L. Godoi, P. Joos y R.V. Grieken (2002), "Characterisation of air pollutants in museum showcases", en *ART 2002 7th International Conference on Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnosis and Conservation of the Cultural and Enironmental Heritage*, UA, Antwerp, Bélgica, p. 1-8.
188. C. Chiavari, C. Martini, G. Poli y D. Prandstraller (2004), "Conservation of organ pipes: protective treatments of lead exposed to acetic acid vapours", en *Metal 2004, Triennial Metals Conservation Conference*, Cranberra, Australia.
189. A. Niklasson, L.G. Johansson, y J.E. Svensson (2004), "Atmospheric Corrosion of historical organ pipes: influence of acetic and formic acid vapour and water leaching on lead", en *Metal 2004, Triennial Metals Conservation Conference*, ICOM-CC, Cranberra, Australia.
190. T. Clarke (2004), "Organs Failure", *Nature*, **427**: p. 8-9.
191. D. Čermáková y Y. Vlčková (1966), "Metallic corrosion in an atmosphere polluted with formaldehyde", en *3rd Proc. Int. Congre. Metallic Corrosion*, 1966, Moscú.
192. M.R. Raychaudhuri y P. Brimblecombe (2000), "Formaldehyde oxidation and lead corrosion", *Studies in Conservation*, **45**(4): p. 226-232.
193. L. Selwyn (2004), *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*(ed.), Canadá: CCI.
194. M.C. Bernard, V. Costa y S. Joiret (2009), "Assessing indoor lead corrosion using Raman Spectroscopy during electrochemical reduction", *e-Preservation Science*, **6**: p. 101-106.
195. E. Cano, D.M. Bastidas, A.G. González, S. Fajardo, R. Lleras-Pérez, E. Campo-Montero, F.J. Belzunce-Varela y J.M. Bastidas (2008), "An XPS study of tarnishing of a gold mask from a pre-columbian culture", *Corrosion Science*, **50**(6): p. 1785-1788.
196. S.L. Niece y P. Craddock (1993), *Metal plating and patination: cultural, tehcnical and historical developments*(ed.): Butterworth Heinemann.
197. L.S. Selwyn (1990), "Historical silver: storage, display and tarnish removal", *Journal of the Canadian Asociacion for Conservation*, **15**: p. 12-22.
198. V. Costa (2001), "The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation", *Studies in Conservation*, **46**: p. 18-34.
199. R. Wiesinger, I. Martina, C. Kleber y M. Schreiner (2013), "Influence of relative humidity and ozone on atmospheric silver corrosion", *Corrosion Science*, **77**: p. 69-76.
200. T. Palomar, M. Ouija, I. Llorente, B. Ramírez, M.V. Cañamares, E. Cano, y M. Castillejo (2016), "Evaluation of laser cleaning for the restoration of tarnished silver artifacts", *Applied surface Science*, **387**: p. 118-127.
201. J. Tétreault (1998), "Standards for levels of indoor pollutants in museums", en *Indoor Air Pollution - Detection and Mitigation of carbonyls*, NICH, Glasgow, p. Presentation 3.
202. J. Tétreault (1999), "Standards for levels of pollutants in museums: part II", en *Indoor Air Pollution: Detection and Prevention*, Instituut Collectie Nederland, Amsterdam.
203. J. Tétreault (2003), *Airborne Pollutants in Museums, Galleries and Archives: Risk Assessment, Control Strategies and Preservation Management*(ed.), Ottawa: IIC.

204. J. Tétreault (2003), "Guidelines for pollutant concentrations in museums", *CC Newsletter*, **31**.
205. P. Brimblecombe (2005), "Effects of the cultural environment", en *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non Destructive Testing and Micro-Analysis*, K.J. R. van Greiken, A.A. Balkema (ed.), Taylor & Francis, Leiden.
206. J.M. Bastidas, A.L. Delgado, E. Cano, J.L. Polo, y F.A. López (2000), "Copper corrosion mechanism in the presence of formic acid vapor for short exposure times", *Journal of the Electrochemical Society*, **147**(3): p. 999-1005.
207. C. Chiavari, C. Martini, G. Poli y D. Prandstraller (2004), "Conservation of organ pipes: protective treatments of lead exposed to acetic acid vapours.", en *Metals 2004: Triennial Metals Conservation Conference*, 2004, Cranberra, Australi.
208. J.A. Munoz, J.L. Hidalgo y D. Garcia (1993), "A coated piezoelectric crystal sensor for acetic acid vapour determination", *Talanta*, **40**(11): p. 1725-1729.
209. B.J. Johnson, S.C. Huang, A. Wong y L. Yao (1994), "Collection and analysis of trace formic and acetic acid vapors in air using aminopropyl-modified surfaces", *Microchemical Journal*, **49**: p. 78-84.
210. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi y T. Saito (1993), "Detection of carboxylic acid vapour using poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)", *Sensors and actuators B*, **13-14**: p. 625-626.
211. C. García, J.L. Hidalgo, I. Naranjo y D. Bellido (2001), "A quartz microbalance sensor for the detection of formic acid vapors", *Fresenius J. Anal. Chem*, **370**: p. 393-398.
212. L.T. Gibsson, B.G. Cooksey, D. Littlejohn y N.H. Tennent (1997), "Determination of acetic acid and formic acid vapour concentrations in the museum environment by passive sampling", *Analytica Chimica Acta*, **341**: p. 1-10.
213. L.T. Gibson, B.G. Cooksey, D. Littlejohn y N.H. Tennent (1997), "A diffusion tube sampler for the determination of acetic acid and formic acid vapours in museum cabinets", *Analytica Chimica Acta*, **341**: p. 11-19.
214. E.D. Palmes, A.F. Gunnison, J. DiMattio y C. Tomczyk (1976), "Personal sampler for nitrogen dioxide", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **37**: p. 570-577.
215. M. Ryhl-Svendsen y J. Glastrup (2002), "Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC/MS", *Atmospheric Environment*, **36**: p. 3909-3916.
216. C.L. Arthur y J. Pawliszyn (1990), "Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers", *Anal. Chem.*, **62**: p. 2145-2148.
217. A.F.L. Godoi, L.v. Vaeck y R.v. Grieken (2005), "Use of solid-phase microextraction for the detection of acetic acid by ion-trap gas chromatography-mass spectrometry and application to indoor levels in museums", *Journal of Chromatography A*, **1067**: p. 331-336.
218. Y. Sekine, S.F. Watts, A. Rendell y M. Butsugan (2008), "Development of highly sensitive passive sampler for nitrogen dioxide using porous polyethylene membrane filter as turbulence limiting diffuser", *Atmospheric Environment*, **42**: p. 4079-4088.
219. D.D. Busbin, C.E. Feigley, D.R. Underhill y D. Salzberg (2006), "A second look at the Palmes' Diffusive Sampler", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **56**: p. 1431-1439.

220. D. Buzica, M. Gerboles, L. Amantini, P.P. Ballesta y E.D. Saeger (2005), "Modelling of the uptake rate of the nitrogen dioxide Palmes diffusive sampler based on the effect of the environmental factors", en *J. Environ. Monit.*, **7**: p. 169-174.
221. J.A. Bamberger, E.G. Howe y G. Wheeler (1999), "A variant Oddy test procedure for evaluating materials used in storage and display cases.", *Studies in Conservation*, **44**: p. 86-90.
222. L.R. Green y D. Thicket (1995), "Testing materials for use in the storage and display of antiquities-A revised methodology", *Studies in Conservation*, **40**: p. 145-152.
223. L.R. Green y D. Thickett (1993), "Interlaboratory comparison of the Oddy test", en *Conservation Science in the UK*, N.H. Tennent (ed.), James&James Science Publishers Ltd., Londres, p. 111-116.
224. M. Ryhl-Svendsen (2008), "Corrosivity measurements of indoor museum environments using lead coupons as dosimeters", *Journal of Cultural Heritage*, **9**: p. 285-293.
225. E. Cano y D. Lafuente (2009), "Aplicaciones de las técnicas electroquímicas para la evaluación de sistemas de protección del patrimonio cultural metálico", en *X reunión de la Red Temática de Patrimonio Histórico y Cultural del CSIC*, Granada.
226. E. Cano, D. Lafuente, y D.M. Bastidas (2010), "Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for the metallic cultural heritage: a review", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **14**: p. 381-391.
227. ASHRAE (2003), *Museums, Libraries and Archives*. ASHRAE: Atlanta
228. J.O. Hirschfelder, R.B. Bird y E.L. Spotz (1949), "The transport properties of gases and gaseous mixtures II", *Chemical Revue* **44**, **44**: p. 205-231.
229. N.H. Chen y D.F. Othmer (1962), "New Generalized equation for gas diffusion coefficient", *J. Chem. Eng. Data*, **7**(1): p. 37-41.
230. C.R. Wilke y C.Y. Lee (1955), "Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors", *Industrial Engineering Chemistry*, **47**: p. 1253.
231. VV.AA. (2002), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, M. Faraldos y C. Goberna (ed.), Madrid: CSIC.
232. ASTM (1996), E104-85: Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions.
233. A. del Amo (2007), *Inspección técnica de materiales en el archivo de una filmoteca*, Madrid: MECD.
234. J. Tétreault (2011), "Sustainable use of coatings in museums and archives. Some critical observations", *e-Preservation Science*, **8**: p. 39-46.
235. P.B. Hatchfield y J.M. Carpenter (1986), "The problem of formaldehyde in museum collections", *The International Journal of Museum Management and Curatorship*, **5**: p. 183-188.
236. T. Salthammer, A. Schwarz y F. Fuhrmann (1999), "Emission of reactive compounds and secondary products from wood-based furniture coatings", *Atmospheric Environment*, **33**: p. 77-84.
237. M.-N. Kim, H.-S. Yu y S.-E. Lee (2003), "A small chamber test and oddy test on medium density fiberboard grade (E0, E1)", en *Indoor Air Quality in Museums and Historic Properties*, 2003, University of East Anglia, Norwich.

238. D. Thickett y L.R. Lee (2004), "Selection of materials for the storage or display of museum objects", *The British Museum Occasional Papers*, (11).
239. AENOR (2006), UNE-EN 13986:2006+A1:2015: Tableros derivados de la madera para utilización en la construcción. Características, evaluación de la conformidad y marcado.
240. D. Thickett, B. Stanley, y K. Booth (2008), "Retrofitting old display cases", *Preventive Conservation (ICOM-CC)*, **2**: p. 775-782.
241. D. Thickett (1998), "Sealing MDF to prevent corrosive emissions", *The Conservator*: p. 49-56.
242. T. Oikawa, T. Matsui, Y. Matsuda, T. Takayama, H. Niinuma, Y. Nishida, K. Hoshi y M. Yatagai (2005), "Volatile organic compounds from wood and their influences on museum artifact materials I. Differences in wood species and analyses of causal substances of deterioration", *J. Wood Scie.*, **51**: p. 363-369.
243. C. Arni, J.D. Gray (1965), "The emission of corrosive vapours by wood. II. The analysis of the vapours emitted by certain freshly felled hardwoods and softwoods by gas chromatography and spectrophotometry.", *Journal of Applied Chemistry*, **15**: p. 663-468.
244. L. Mølhave, S.K. Kjaergaard, A. Hempel-Jørgensen, J.E. Juto, K. Andersson, G. Stridh y J. Falk (2000), "The eye irritation and odor potencies of four terpenes which are major constituents of the emissions of VOC from Nordic soft woods", *Indoor Air*, **10**(4): p. 315-318.
245. L.T. Gibson (2010), "Acetic and formic acids emitted from wood samplers and their effect on selected materials in museum environments", *Corrosion Science*, **52**(1): p. 172-178.
246. R. Herskovitz, T. Glines y D. Grabitske (2012), *Building museums. A handbook for small and midsize organizations*(ed.): Minnesota Historical Society Press.
247. VV.AA. (2015), "Conservation and exhibition planning: material testing for design, display and paching", Smithsonian American Art Museum & National Portrait Gallery, Washington DC.
248. D. Knotková-Čermáková y J. Vlčková (1970), "Corrosive effect of plastics, rubber and wood on metals in confined spaces", *British Corrosion Journal*, **6**: p. 17-22.
249. M.J. Samide y G.D. Smith (2015), "Analysis and quantitation of volatile organic compounds emitted from plastics used in museum construction by evolved gas analysis-gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, **1426**: p. 201-208.
250. N.P. Service (2004), *Safe plastics and fabrics for exhibit and storage*.
251. VV.AA. (1994), *Care of collections*, S. Knell (ed.): Routledge.
252. A. Schieweck, D. Markewitz, y T. Salthammer (2007), "Screening emission analysis of construction materials and evaluation of airborne pollutants in newly constructed display cases", en *Museum microclimates: conference on preventive conservation*, Dinamarca, Copenhagen, p. 67-72.
253. J.L. Down (1996), "Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute. An evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives", *Studies in Conservation*, **41**: p. 19-44.
254. T.B. Museum (1991), "Materials test results report".
255. M. Rhyll-Svendsen y G. Clausen (2009), "The effect of ventilation, filtration and passive sorption on indoor air quality in museum storage rooms", *Studies in Conservation*, **54**(1): p. 35-48.

256. D. Thickett, F. David, y N. Luxford (2005), "Air exchange rate - The dominant parameter for preventive conservation?", *The Conservator*, **29**: p. 19-34.
257. D. Camuffo, G. Sturaro, y A. Valentino (2000), "Showcases: a really effective mean for protecting artworks?", *Thermochimica Acta*, **365**: p. 65-77.
258. S. Michalski (2017), *Agent of deterioration: incorrect temperature*.
259. J.A. Montañés (2011), "Operación: salvar un "gargallo"", *El País*.
260. M. Rhyll-Svendsen (2006), "Indoor air pollution in museums: prediction models and control strategies", *Reviews in Conservation*, **7**: p. 27-41.
261. ASTM (2011), G1-03: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens.
262. M. Rhyll-Svendsen (2008), "Corrosivity measurements of indoor museum environments using lead coupons as dosimeters", *Journal of Cultural Heritage*, **9**(3): p. 285-293.
263. D. de-la-Fuente, J.M. Vega, F. Viejo, I. Díaz y M. Morcillo (2013), "Mapping air pollution effects on atmosphere degradation of cultural heritage", *Journal of Cultural Heritage*, (14): p. 138-145.
264. D. de-la-Fuente, J.M. Vega, F. Viejo, I. Díaz y M. Morcillo (2011), "City scale assessment model for air pollution effects on the cultural heritage", *Atmospheric Environment*, (45): p. 1242-1250.
265. V. Kucera, J. Tidblad y T. Yates (2004), "Trends of pollution and deterioration of heritage materials", en *10th Int. Congr. Deter. Conserv. Stone*, Stockholm, p. 15-26.
266. N. El-Bizri (2009), "Ibn al-Haytham et le problème de la couleur", *Oriens-Occidens: Cahiers du centre d'histoire des sciences et des philosophies arabes et médiévales (CNRS)*, (7): p. 201-226.
267. B. Pope, A. Druyan, y B. Braga (2014), "Hiding in the light", en *Cosmos: A Spacetime Odyssey*. Presentado por N.d. Tyson
268. T. Burns (1987), "Aspects of the development of colorimetric analysis and quantitative molecular spectroscopy in the ultraviolet-visible region", en *Advances in Standards and Methodology in Spectrophotometry*, C. Burgess y K.D. Mielenz (ed.), Burlington: Elsevier Science.
269. E. Cano, D. Lafuente, J. Pérez, M. Llanos, I. Martínez, I. Traver, L. Ferrazza, S. Díaz, E. García, E. Martín y P. Letardi (2012), "Conservación-restauración del patrimonio cultural metálico por técnicas electroquímicas: desarrollo de una metodología específica adaptada al diagnóstico y tratamiento (CREMEL)", en *La Ciencia y el Arte IV. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, 2012, Madrid: MECD, IPCE.
270. B. Ramírez, A. Crespo, D. Lafuente, S. Díaz, E. García y E. Cano (2014), "Non-destructive electrochemical evaluation of the patinas on the bronze sphinxes of the Museo Arqueológico Nacional", en *ART14*, Madrid.
271. A. Doménech-Carbó, M.T. Doménech-Carbó y M.A. Peiró-Ronda (2011), "One-Touch Voltammetry of microparticles for the identification of corrosion products in archaeological lead", *Electroanalysis*, **23**(6): p. 1391-1400.
272. D. de Faria, A. Cavicchioli y T.S. Puglieri (2010), "Indoors lead corrosion: Reassessing the role of formaldehyde", *Vibrational Spectroscopy*, **54**: p. 159-163.

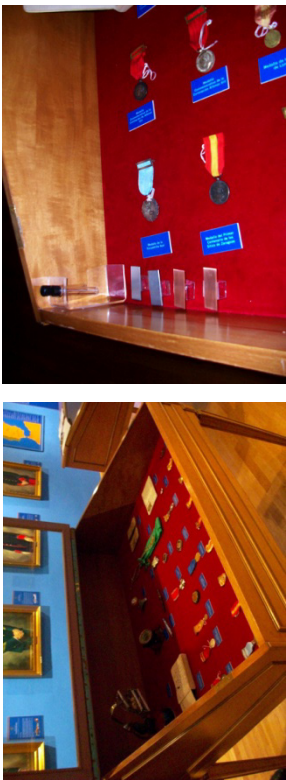

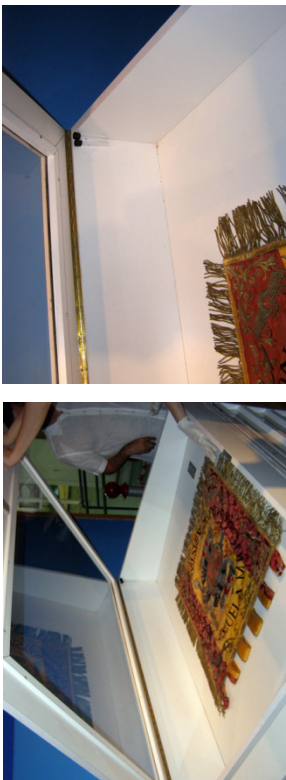
273. A. Godelitsas, N. Stamatelos-Samios, M. Kokkoris y E. Chatzitheodoridis (2011), "Lead patination in the atmosphere of Athens, Greece", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **269**(24): p. 3074-3076.
274. R.L. Deutscher y D. Woods (1986), "Characterization of oxide layers on copper by linear potential sweep voltammetry", *Journal of Applied Electrochemistry*, **16**: p. 413-421.
275. ASTM ASTM B825-97: Test method for coulometric reduction of surface films on metallic test samples.
276. B. Meyer, B. Ziemer, y F. Scholz (1995), "In situ X-ray diffraction study of the electrochemical reduction of tetragonal lead oxide and orthorombic Pb(OH)Cl mechanically immobilized on a graphite electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **392**: p. 79-83.
277. U. Hasse y F. Scholz (2001), "In situ atomic force microscopy of the reduction of lead oxide nanocrystals immobilised on an electrode surface", *Electrochemistry Communications*, **3**: p. 429-434.
278. A. Doménech-Carbó, M.T. Doménech-Carbó y V. Costa (2009), *Electrochemical methods in Archaeometry, Conservation and Restoration*, Springer.
279. A. Niklasson, L.G. Johansson y J.E. Svensson (2005), "Influence of acetic acid vapor on the atmospheric corrosion of lead", *Journal of the Electrochemical Society*, **152**(12): p. B519-B525.
280. D.W. Shoesmith y M.G. Bailey (1987), "Anodic oxidation of lead in aqueous carbonate solutions. I. Film formation and dissolution at pH = 12", *Canadian Journal of Chemistry*, **66**: p. 2652-2657.
281. V.E. Wiberg, N. Wiberg y A.F. Holleman (2001), *Inorganic Chemistry*(ed.): Academic Press.
282. H. Freiser (1992), *Concepts and calculations in analytical chemistry. A spreadsheet approach*(ed.): CRC Press.
283. B. Seifert (1999), "Richtwerte für die Innenraumluf. Die Beurteilung der Innenraumluf-tqualität mit hilfe der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen (TVOC-Wert)", *Bundesgesundheitsbl – Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz*, **42**: p. 270-278.
284. E. Uhde y T. Salthammer (2006), "Influence of molecular parameters on the sink effect in test chambers", *Indoor Air*, **16**: p. 158-165.
285. J.E. Dunn y B.A. Tichenor (1988), "Compensating for sink effects in emission test chambers by mathematical modeling", *Atmospheric Environment*, **22**: p. 885-894.
286. AENOR (2007), UNE-EN ISO 11890; Determinación del contenido en compuestos orgánicos volátiles (COV). Parte 1: Método por diferencia.
287. AENOR (2007), UNE-EN ISO 11890: Determinación del contenido en compuestos orgánicos volátiles (COV). Parte 2: Método por cromatografía de gases.
288. L.T. Gibson y A.W. Brokerhof "A passive tube-type sampler for the determination of formaldehyde vapours in museum enclosures", *Studies in Conservation*.
289. NIST/EPA/NIH (NIST 08 Mass Spectral Library),
290. B. Ramezanzadeh, S.Y. Arman, M. Mehdipour y B.P. Markhali (2014), "Analysis of electrochemical noise (ECN) data in time and frequency domain for comparison corrosion inhibition of some azole compounds on Cu 1.0 M H₂SO₄ solution", *Applied Surface Science*, **289**: p. 129-140.

291. E. Cano, P. Pinilla, J.L. Polo y J.M. Bastidas (2003), "Copper corrosion inhibition by fast green fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution", *Materials and Corrosion, Werkstoffe und Korrosion*, **54**(4): p. 222-228.
292. A. Andreani, M. Znini, Paolini, L. Majidi, F. Hammouti, J. Costa y A. Muselli (2013), "Application of Senecio Inaequidens Essential Oil and Its Fractions as Eco-friendly Inhibitors of Mild Steel Corrosion in 1M HCl Solution", *International Journal of Electrochemical Science*, **8**: p. 11896-11915.
293. K. Khanari, M. Finšgar, M.K. Hrnčič, U. Maver, Ž. Knez y B. Seiti (2017), "Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review", *Royal Society of Chemistry*, **7**: p. 27299-27330.
294. G. Wypych (2008), *PVC Degradation and Stabilization*(ed.), Toronto: ChemTec Publishing.
295. VV.AA. (1995), *Paint and coating testing manual*, J.V. Koleske (ed.): ASTM.
296. T. Schripp, B. Nachtwey, J. Toelke, T. Salthammer, E. Uhde, M. Wensing y M. Bahadir (2007), "A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **387**: p. 1907-1919.
297. F.W. McLafferty y F. Turecek (1993), *Interpretation of mass spectra*(ed.), California: University Science Books.
298. E. Massold, C. Bähr, T. Salthammer y S.K. Brown (2005), "Determinacion of VOC and TVOC in air using thermal desorption GC-MS- Practical implicacions for test chamber experiments", *Chromatographia*, **62**(1): p. 75-78.
299. L. Robinet y D. Thickett (2003), "A new methodology for accelerated corrosion testing", *Studies in Conservation*, **48**(4): p. 263-268.
300. J.R. Gancedo, M. Gracia y J.F. Marco (1993), "Análisis de productos de corrosión atmosférica", en *Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*, M. Morcillo y S. Feliu (ed.), CYTED, Madrid, p. 343-361.
301. P.J. Cumpson (1995), "Angle-resolved XPS and AES: Depth-resolution limits and general comparison of properties of depth-profile reconstruction method", *Journal of Electron Spectroscopy*, **73**: p. 25-52.
302. S. Feliu (1993), "Técnicas de análisis de superficies por espectroscopía electrónica. Conceptos y aplicaciones generales", *Revista de Metalurgia*, **29**: p. 307-319.
303. J.E. Castle y C.R. Clayton (1977), "The use of x-ray photoelectron spectroscopy in corrosion science", *Surface Science*, **68**: p. 583-602.
304. C. Degryny, E. Tanguy, R.L. Gall, V. Zafirooulos y G. Marakis (2002), "Laser cleaning of tarnished silver and copper threads on museums textiles", *Journal of Cultural Heritage*.
305. J.M.B. E. Otero, W. López, J. L. G. Fierro (1994), "Characterization of corrosion product on chalcographic copper plates after 200 years exposure to indoor atmospheres", *Werkstoffe und Korrosion*, **45**: p. 387-391.
306. I. Olefjord, H.J. Mathieu y P. Marcus (1990), "Intercomparison of surface analysis of thin aluminium oxide films", *Surface and Interface Analysis*, **15**: p. 681-692.
307. D.A. Shirley (1972), "High-resolution x-ray photoemission spectrum, of the valence bands of gold", *Physical Review B*, **5**: p. 4709-4714.
308. P.M.A. Sherwood (1990), "Data analysis in XPS and AES", en *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs y M.P. Seah (ed.), Wiley, Nueva York.

- 309. T. Lin, G. Seshadri y J.A. Kelber (1997), "A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surface", *Applied surface Science*, **119**: p. 83-92.
- 310. A.M. Salvi, J.E. Castle, J.F. Watts y E. Desimoni (1995), "Peak fitting of the chromium 2p XPS spectrum", *Applied surface Science*, **90**: p. 333-341.
- 311. C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.M. Raymond y L.H. Gale (1981), "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis", *Surface and Interface Analysis*, **3**(5): p. 211-225.
- 312. D. Briggs y M.P. Seah (1990), "Empirically derived atomic sensitivity factors for XPS", en *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs y M.P. Seah (ed.), Wiley, Nueva York, p. 635-638.
- 313. B.J. James, R. Cameron y C. Baskcomb (2008), "Selected area XPS analysis for identification of pigment compounds in microscopic paint flakes", *Research Letters in Materials Science*.
- 314. D.M. Bastidas, E. Cano y E.M. Mora (2005), "Volatile corrosion inhibitors: a review", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **52**: p. 71-77.
- 315. N. Lahhit, A. Bouyanzer, J.-M. Desjobert, B. Hammouti, R. Salghi, J. Costa, C. Jama, F. Bentiss y L. Majidi (2011), "Fennel (*Foeniculum Vulgare*) essential oil as green corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution", *Portugaliae Electrochimica Acta*, **29**(2): p. 127-138.
- 316. M. Strlič, D. Thickett, J. Taylor y M. Cassar (2013), "Damage functions in heritage science", *Studies in Conservation*, **58**(2): p. 80-87.
- 317. A.B. Paterakis (2010), *The formation of acetate corrosion on bronze antiquities: characterisation and conservation*, Institute of Archaeology, University College London.




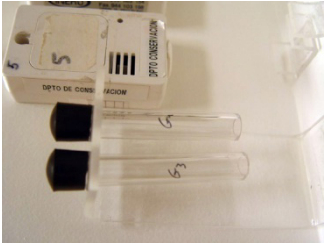
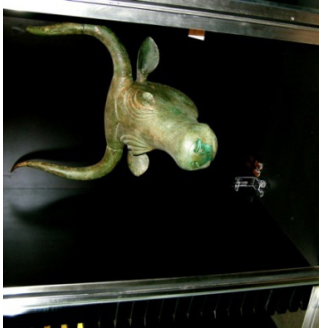
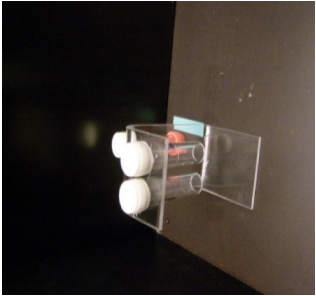
Anexo I

Tabla con la información de los materiales de construcción de las vitrinas, número de exposiciones e información de la colección que exhiben.

Museos	N° Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
AER	1, 2, 6	AERI	Hangar 1. Sala de Banderas y Condecorados. Vitrina de García Morato	Madera de haya, tablero aglomerado y contrachapados barnizados (nitrocelulósico). No es estanca	Papel, textil, plástico, esmalte y metal (oro, plata, bronce, latón)	
	1	AERII	Hangar 1. Sala de Banderas y Condecorados. Vitrina medallas Caballero	Madera de haya, tablero aglomerado y contrachapados barnizados (nitrocelulósico). No es estanca	Papel, textil, plástico, esmalte y metal (oro, plata, bronce, latón)	
	1	AERIII	Hangar 1. Sala de Banderas y Condecorados. Vitrina con bandera	DM recubierto de melamina	Textil	





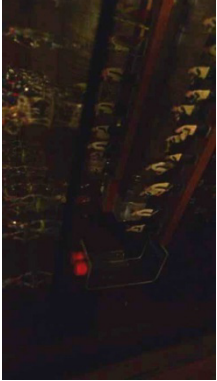
Museos	N° Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
AER	2, 6	AERII	Hangar 2. Vitrina de Reus	Madera de roble con barniz de poliuretano	Madera y metal	 
	6	AERIII	Colocado en la sala de Laureados. Entre el planero de banderas y la pared. BLANCO	-	-	
	2, 5	AMERI	Planta 2 Área 3 La Sociedad Sala 7 Colonial VIT 3.76. Escultura de Andrés García (s. XIX)	Tablero aglomerado con formica, pintura al esmalte, aluminio anonizado, pintura epoxi para lacar al horno, DM lacados, estructuras de haya barnizada, vidrio Stadip®, silicona, metacrilato	Escultura en cera, tela y papel encerado, metal (plomo), madera	 


Museos	N° Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
AMER	2, 5	AMERII	Planta 2 Área 3 La Sociedad Sala 6 Estados II VIT 3.56. Varias piezas metálicas de orfebrería y cerámica precolombina	Tablero aglomerado con formica, pintura al esmalte, aluminio anonizado, pintura epoxi para lacar al horno, DM lacados, estructuras de haya barnizada, vidrio Stadip®, silicona, metacrilato	Metales (oro, plata), madera, arcilla/ cerámica, hueso, conchas	 
			Vitrina de la necrópolis de Orleyls de la Vall D'Uixo. Objetos cerámicos, metálicos y lámina de plomo	Madera barnizada, vidrio, metacrilato, papel couche, precinto de doble cara, cartón pluma.	Metal (plomo, bronce) y cerámica.	 
BURR						 
BURR	2, 5	BURRII	Tercera sala. Vitrina nueva a la que se han metido algunas piezas metálicas durante la exposición	Madera barnizada, vidrio, metacrilato	Metal (plomo y bronce)	 




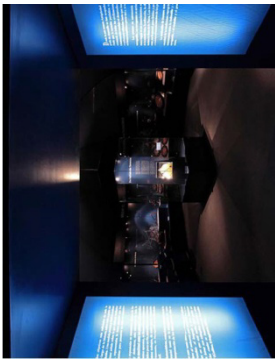
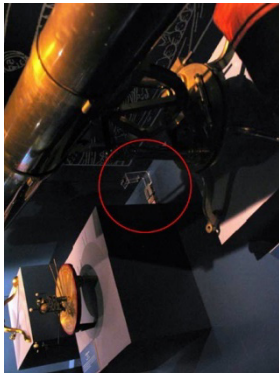
Museos	Nº Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
GUGGEN	2, 5	GUGGENI	Almacén de Artea	Palet de madera y plástico (polietileno)	Materiales embalados y desembalados de todo tipo: orgánicos, metálicos, pétreos, etc.	 
	2, 5	GUGGENIII	Galería 104. Sala Arcelor. Richard Serra	Balda de madera (DM)	Acero Corten®	 
	2,5	MANI	Exposición temporal: Selección de las mejores piezas del Museo. Vitrina Toros de Costitx	DM con pintura lacada negra, aluminio anodizado, vidrio laminar, burlates de silicona neutra	Bronce	 

Museos	N° Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
MAN	2,5	MANII	Exposición temporal: Selección de las mejores piezas del Museo. Vitrina tesoro	DM con pintura lacada negra, plintos del mismo material, aluminio anodizado, vidrio laminar, burlletes de silicona neutra	Piezas de oro	
	2,5	MANIII	Almacenes. Armario de Arcóbriga	Armarios metalizados compactos	Diversos tipos de materiales (cerámica, piedra, etc.)	
	6	MANI	Vitrina Próximo Oriente. Exposición permanente. Vitrina alemana	Pintura poliuretano+acrílico (Cloucrul®), PVC, silicona neutra, tinta Rho, metacrilato, acero inoxidable, Loctite 403®, adhesivo acrílico (Cemencril®), vidrio laminar, cinta doble cara 3M	Bronce	
						


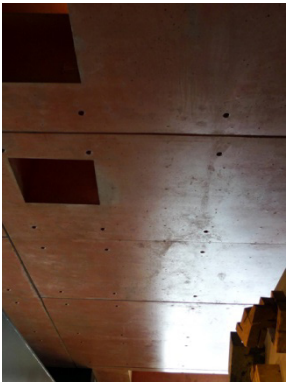

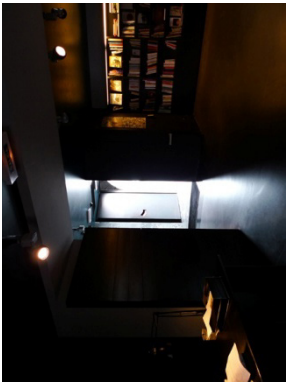
Museos	Nº Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
MAN	6	MANII	Vitrina Egipto. Exposición permanente. Vitrina alemana	Pintura poliuretano+acrílico (Cloucrul®), PVC, silicona neutra, tinta Rho, metacrilato, acero inoxidable, Loctite 403®, adhesivo acrílico (Cemencril®), vidrio laminar, cinta doble cara 3M	Madera policromada	
	6	MANIII	Vitrina Nilo. Exposición permanente. Vitrina española		Piedra, cerámica, papel, metal	
	6	MAN IV	Sala de Próximo Oriente. BLANCO		Exterior de la vitrina, en sala	No hay foto



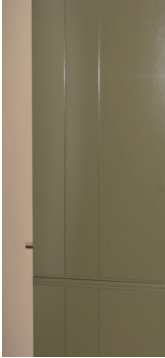

Museos	N° Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
MARES	2, 6	MARESI	Sección de Escultura, planta baja, sala 10, vitrina 2 "Crucifijos, Cristos y Cruces"	DM pintado y cubierto con tejido ignifugo	Metales (bronce, metal dorado, plomo), esmaltes y madera	 
	6	MARESII	Sección de Escultura, 1 planta, sala 14, vitrina exenta "Magdalena" de Alejo de Vahía	Metal, vidrio, peana de madera contrachapada, adhesivos (posiblemente PVC)	Escultura dorada y policromada (lamina metálica de Sn y pan de oro)	
	2, 6	MARESIII	Sección Gabinete del Coleccionista, 3 planta, sala 17 "Diversiones", vitrina 25 "Colección de soldaditos de plomo"	Madera, vidrio y marco de bronce	Soldados de plomo policromados	 



Museos	N° Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
MERIDA	5	MERIDAI	Vitrina de metales: Orfebrería	Madera, textil, vidrio	Metales	No hay foto
	5	MERIDAI	Almacén	Metal	Todo tipo de materiales	No hay foto
	2	MNACI	Vitrina situada en el departamento de Conservación-Restauración del Museo. Escultura “El Violinista” de Pablo Gargallo	Metacrilato, madera pintada cubierta con un film de PET (Melinex®)	Escultura de plomo con alma de madera. Gel de sílice para controlar la HR	
MNAC	2	MNACII	Vitrina en la sala de exposición permanente de numismática	DMF con pintura de poliuretano, metacrilato	Material sintético (tarjetas de crédito y lector)	






Museos	N° Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
MUNACTEC	2, 5	MUNACTECI	Exposición permanente. Mentora-Alsina	Madera contrachapada barnizada con doble componente, vidrio	Madera barnizada, piel, corcho, latón torneado, hierro y mercurio	
						
	2, 5	MUNACTECII	Almacén. Reservas	Armarios metalizados compactos	Madera barnizada, latón torneado, hierro, mármol	
MUNCYT	2	MUNCYTI	Sala de Astronomía. Vitrina central: "Los telescopios"	DM lacado, vidrio	Madera, metal (latón, hierro), papel, marfil, vidrio	
						

Museos	Nº Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
MUNCYT	2	MUNCYTII	Vitrina "Medir nuestro entorno"	DM lacado, vidrio	Madera, metal (latón, plomo, acero, hierro), marfil, papel, vidrio, textil	
						
OTEIZA	2, 5, 6	OTEIZA I	Almacén. Laboratorio experimental. Planta -1. Vitrina 5.	Acero pintado con epoxy color gris, vidrio	Yeso, tiza, madera, corcho, hojalata, chapa metálica, plomo, cobre, hormigón celular, papel, plastilina, monedas	
						
OTEIZA	2, 5, 6	OTEIZA II	Exposición. Laboratorio experimental. Planta 1. Primera vitrina: Desocupación de la estatua	DM rechapado de roble, pintura acrílica gris y negra, vidrio	Yeso, tiza, madera, terracota, barro refractario, corcho, hojalata, chapa metálica, plomo, cinta adhesiva, papel	
						

Museos	Nº Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
OTEIZA	6	OTEIZAIII	Ventana en zona de exposición entre la sala central del Museo y la sala del Laboratorio Experimental. BLANCO	Espacio abierto	Planchas de hormigón	 
	6	OTEIZA IV	Entrada del Museo junto a la puerta de acceso. BLANCO	Espacio abierto	Diferentes tipos de materiales	 

Museos	Nº Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
PREVAL	2, 5, 6	PREVALI	Sala epigráfica ibérica. Vitrina 2	Contrachapado ignifugo,lacado con pintura neutra, metacrilato, vidrio	Plomo	
	2, 5, 6	PREVALII	Sala epigráfica ibérica. Vitrina 1	Contrachapado ignifugo,lacado con pintura neutra, metacrilato, vidrio	Plomo	
SEV	6	PREVALIII	Situado encima de la Vitrina 1. Sala epigráfica ibérica. BLANCO	Contrachapado ignifugo,lacado con pintura neutra	-	
	2	SEVI	Planta semisótano, Sala VIII (Metalistería), Vitrina 2	DM hidrófugo lacado, estructura de hierro, paneles de aglomerado en pino de Oregón, metacrilato	Metales (cobre, hierro, latón), material orgánico, madera	

Museos	Nº Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
SEV	2	SEVII	Planta semisótano,	DM hidrófugo lacado, estructura de hierro, paneles de aglomerado en pino de Oregón, tapizado con moqueta negra, metacrilato	Metales (bronce, cobre, hierro), barro refractario	
			Sala VIII (Metalistería), Vitrina 3			
TRAJE	2, 5	TRAJEI	Almacén A1. Estantería de equipamiento doméstico E22/C17BA3	Metal y tablas de conglomerado	Madera, cobre, corcho, piedra	
						
	2, 5	TRAJEII	Vitrina de exposición. "Vestidos"	DM, nogal barnizado, estructura metálica pintada al horno. Laterales y fondos de DM chapado con laminado de alta presión tipo formica. Vidrio, panel fotográfico, impresión digital	Textil	 

Museos	Nº Expo.	Vitrina	Lugar	Materiales Vitrina	Objetos	Fotos
URGELL	2, 5	URGELLI	Vitrina XIII de la sala de Arqueología	DM barnizado, metacrilato, vidrio	Piedra, cerámica, vidrio y bronce	
						
	2, 5	URGELLII	Vitrina V de la sala de Arqueología	DM barnizado, metacrilato, vidrio	Piedra, cerámica, hueso, hierro	
VIT	2, 5	VITI	Sección de Arqueología del Servicio de Restauraciones de la Diputación Foral de Álava. Laboratorio. Vitrina controlada	Acero inoxidable, vidrio	Obra "Figura de Mujer" de Benjamín Mustieles. Madera (Platanus orientalis), plomo, hierro	
						

Anexo II

Documentación sobre el lugar de exposición

Lugar de exposición de los tubos (vitrina, almacén, sala)

Sala epigrafía ibérica del Museo de Prehistoria. Vitrina 1

Imagen general de la vitrina o lugar de exposición (insertarla en el recuadro)

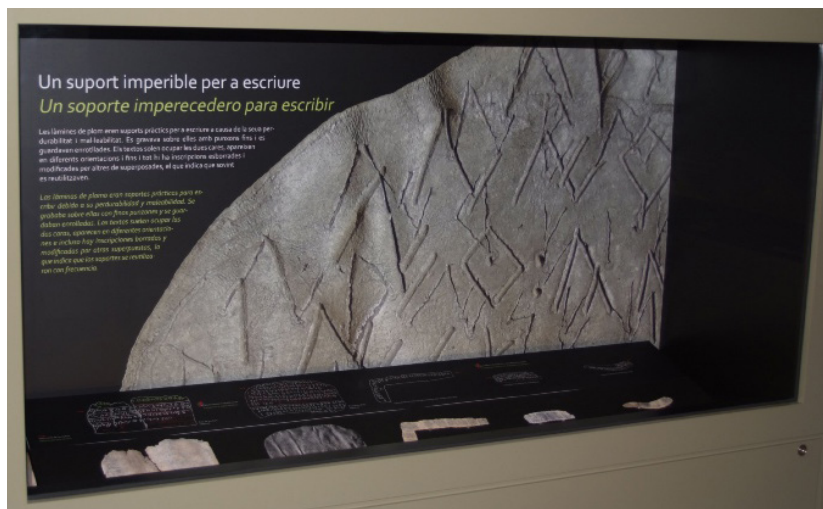


Imagen de detalle de los tubos (insertarla en el recuadro)

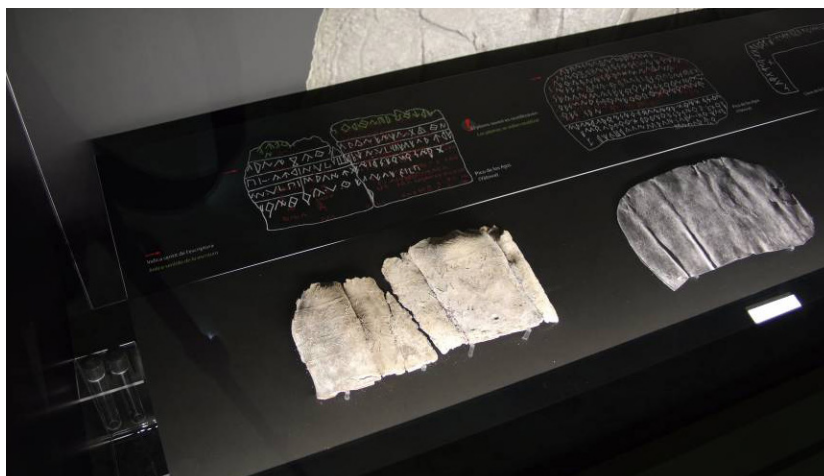


Imagen de detalle de las probetas de cobre (insertarla en el recuadro)



Imagen de detalle de las probetas de plomo (insertarla en el recuadro)



Características y composición de los objetos que constituyen el expositor o el embalaje de las piezas

Vitrina fabricada a finales del 2009 con contrachapado ignífugo con acabado de un lacado con pintura “neutra” (al menos eso es lo que me han dicho). La iluminación es con leds y las piezas están apoyadas sobre una lámina de metacrilato de unos 2mm que tiene encima un vinilo negro adhesivo y están sujetadas con unos pequeños apoyos plásticos porque la base tiene cierta inclinación. Este metacrilato está apoyado en una bandeja metálica.

Composición de los objetos que se encuentran en el mismo espacio expositivo que los objetos metálicos (orgánicos, metálicos, pétreos)

En la vitrina sólo hay expuestos objetos de plomo

Medidas de conservación preventiva en las vitrinas y en el Museo: control ambiental, elementos inhibidores de la humedad relativa y de ácidos, filtros, control de la temperatura, etc.

Dentro de la vitrina, dentro de la cual se colocaron las piezas a principios de 2010, no hay ningún sistema de absorción de humedad, ni de ácidos, filtros, etc. Lo único que hay es un data logger para controlar los cambios de humedad y temperatura.

Valores medios (máximos y mínimos) de humedad relativa, temperatura, luxes, etc., establecidos para la vitrina, el museo o almacenes, dependiendo de dónde se encuentren ubicados los tubos

El edificio donde se ubica el museo consta de una unidad de tratamiento de aire con válvula de 3 vías y circuito cerrado de 2 tubos, para agua fría y agua caliente. El sistema se controla a través de un ordenador por el equipo de mantenimiento de Diputación. El problema es que el equipo se enciende por la mañana y se apaga cuando cierra el museo automáticamente por horario (encendido más o menos de 8 a 21 horas). Los niveles de temperatura que se mantienen son de 20-21°C y en cuanto a la humedad en el equipo hay sólo humectadores, no deshumidificadores, y más o menos dependiendo de la época del año la humedad se mantiene entre 50-60%HR (al menos durante el periodo que el equipo está encendido). Esto es en referencia a las salas, aunque la vitrina donde se encuentran los plomos es bastante hermética, lo cual queda corroborado con los datos obtenidos con el data logger.

Mediciones de humedad relativa y temperatura efectuadas durante las dos semanas de exposición

Humedad relativa: 43-45%

Temperatura: 20-23°C

Mandamos por mail un anexo con los gráficos de humedad y temperatura obtenidos con el data logger colocado dentro de la vitrina

Comentarios generales, observaciones

Documentación sobre las piezas metálicas

Características de las piezas metálicas:	En la vitrina 1 se exhiben 5 láminas escritas de plomo escrito de cronología de periodo ibérico procedentes de distintos yacimientos, la mayoría de ellos ubicados en la Comunidad valenciana:	
» Lugar de origen (yacimiento, ciudad)	2 piezas del Pico de los Ajos (Yátova)	1 pieza del Llano de la Consolación (Montealegre del Castillo, Albacete)
» Cronología	1 pieza de Los Villares (Caudete de las Fuentes)	
» Descripción y posible tipología	1 pieza de La Bastida de les Alcusses (Moixent)	
» Número de inventario		

Estado de conservación inicial: productos de corrosión antes de su restauración (si se conocen) identificados mediante examen visual o técnica de análisis.	Examen visual	Es posible que tras su descubrimiento la mayoría de piezas sufrieran al menos algún tratamiento de limpieza, aunque no disponemos información de los mismos ya que son hallazgos de excavaciones antiguas.
	Análisis (tipo, especificaciones técnicas, resultados)	Por el momento sólo en una de las piezas han sido realizadas pruebas analíticas, confirmando la presencia de carbonato de plomo

Estado de conservación actual: ¿se han identificado productos de corrosión relacionados con la presencia de ácidos orgánicos?	Desde que fueron colocadas dentro de la vitrina en 3 de las piezas se ha observado la presencia de un polvillo blanco superficial en bordes y grietas, posiblemente carbonato de plomo, que antes no tenían. Lo asociamos a la presencia de ácidos orgánicos dentro de la vitrina
---	---

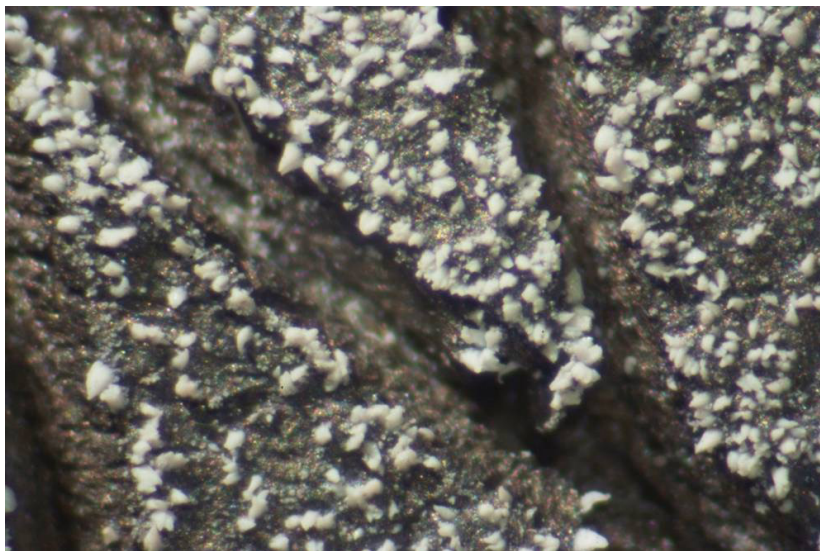
Fotos de los objetos metálicos



Fotos de los objetos metálicos



Fotos de los objetos
metálicos



Restauraciones: in situ
o en el laboratorio. Si
se conocen, describir
los procesos de
restauración, productos
químicos de limpieza,
inhibición, consolidación
y protección

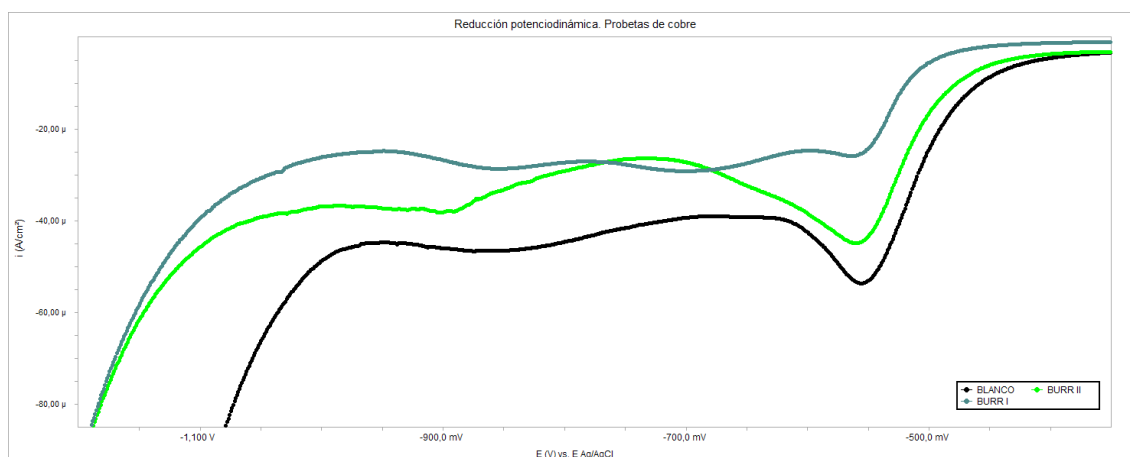
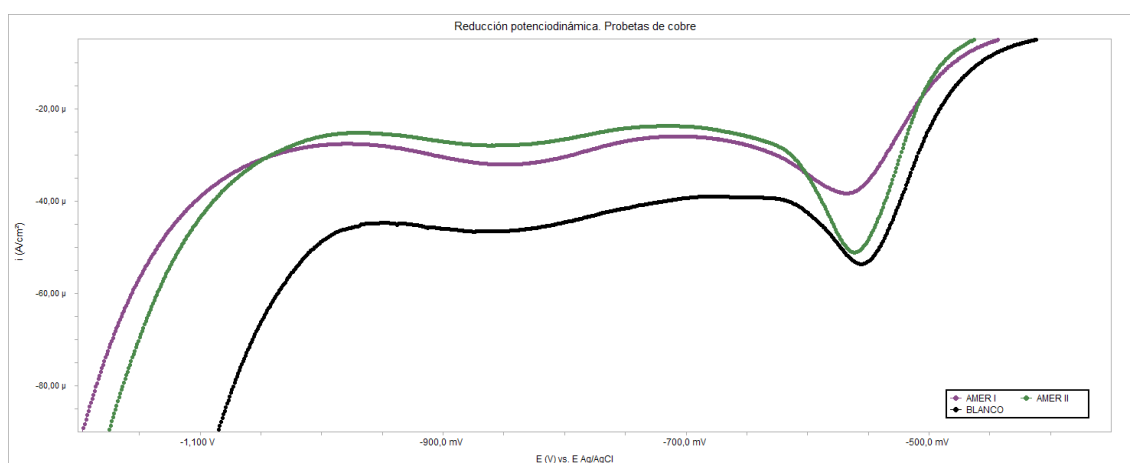
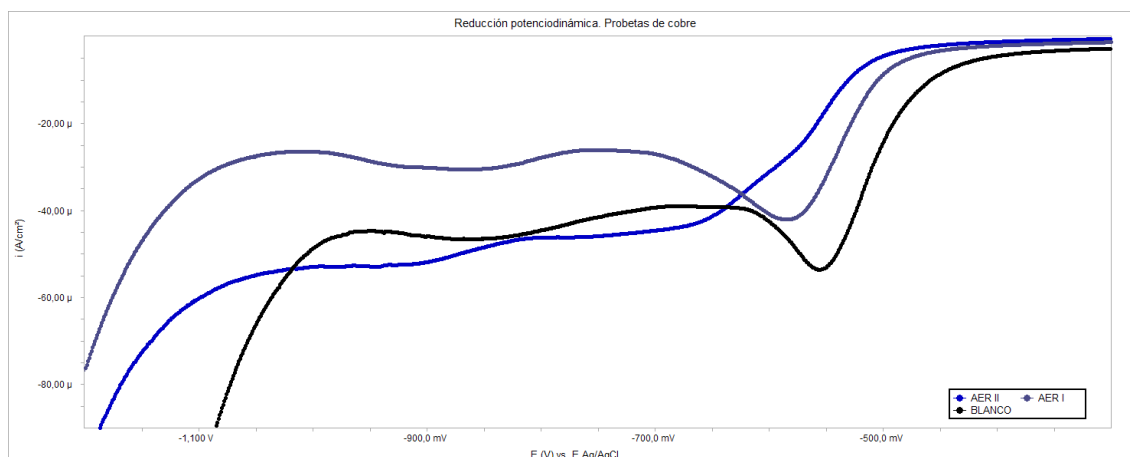
Es posible que tras su descubrimiento la mayoría de piezas sufrieran al menos algún tratamiento de limpieza, aunque no disponemos información de los mismos ya que son hallazgos de excavaciones antiguas.

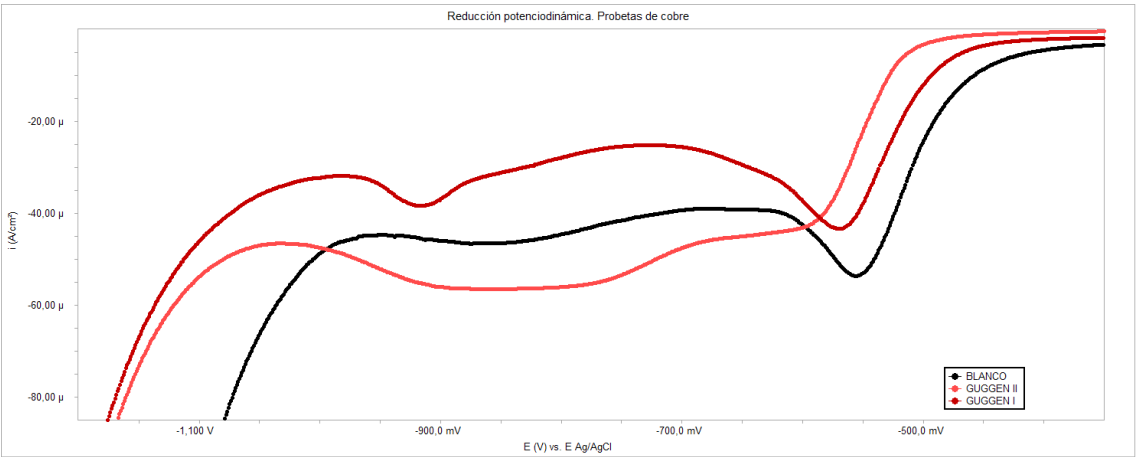
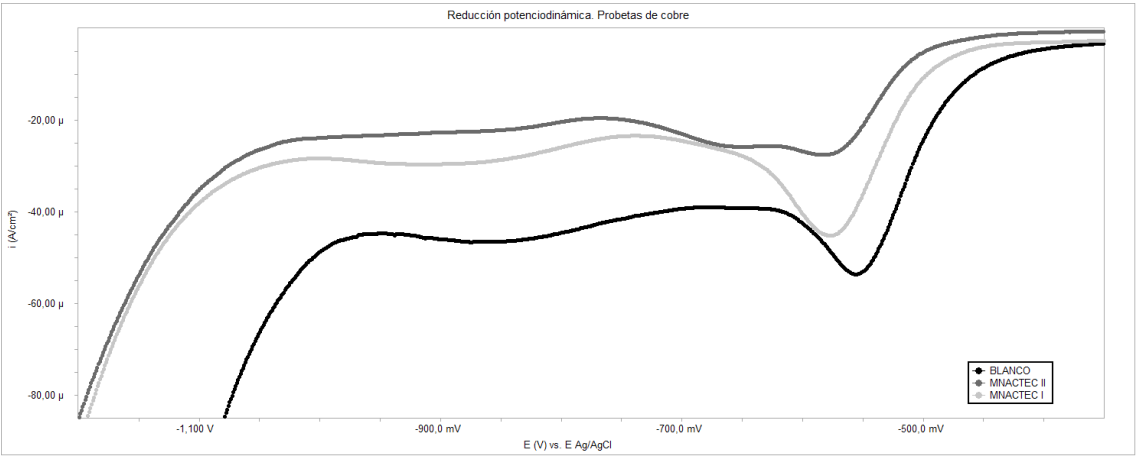
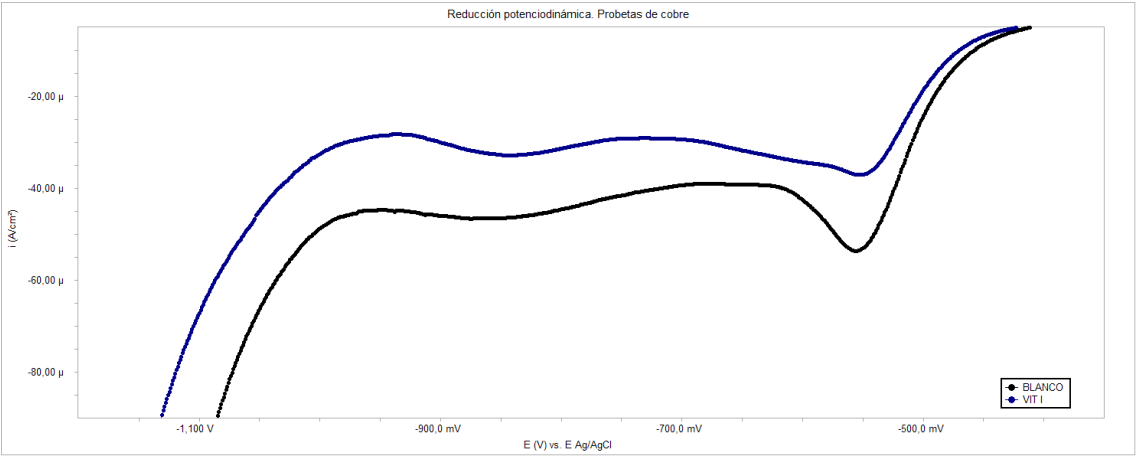
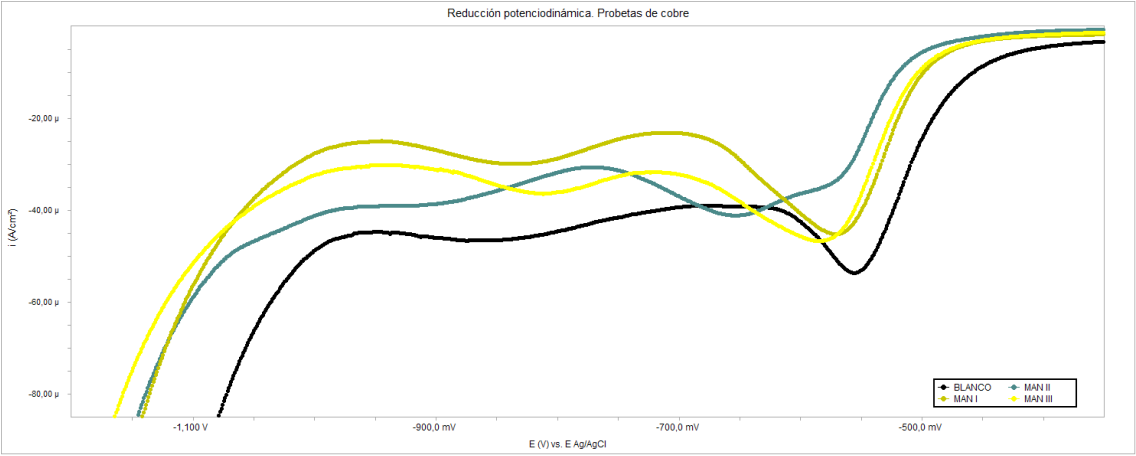
Sólo una de las piezas fue intervenida hace algunos años en el laboratorio, realizando su limpieza con EDTA tetrasódico. No se colocó ningún tipo de protección

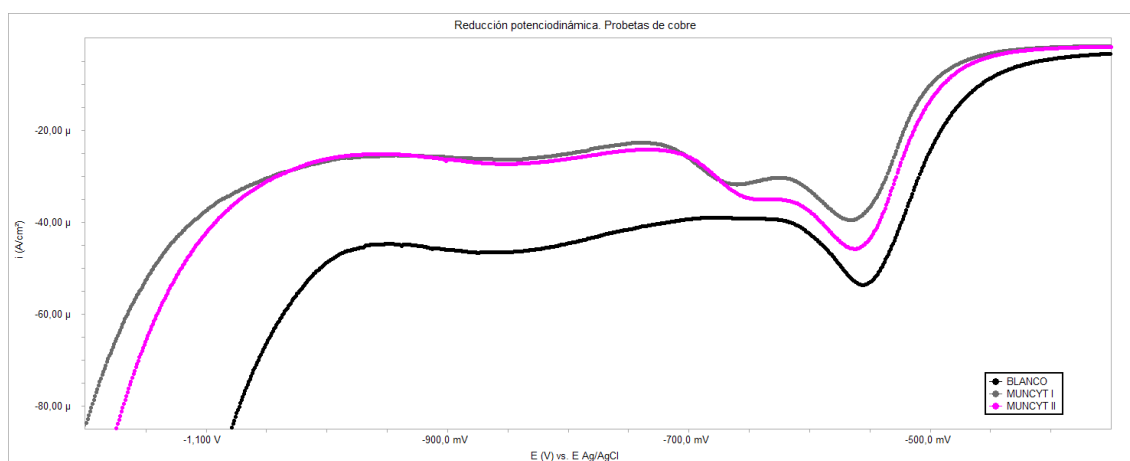
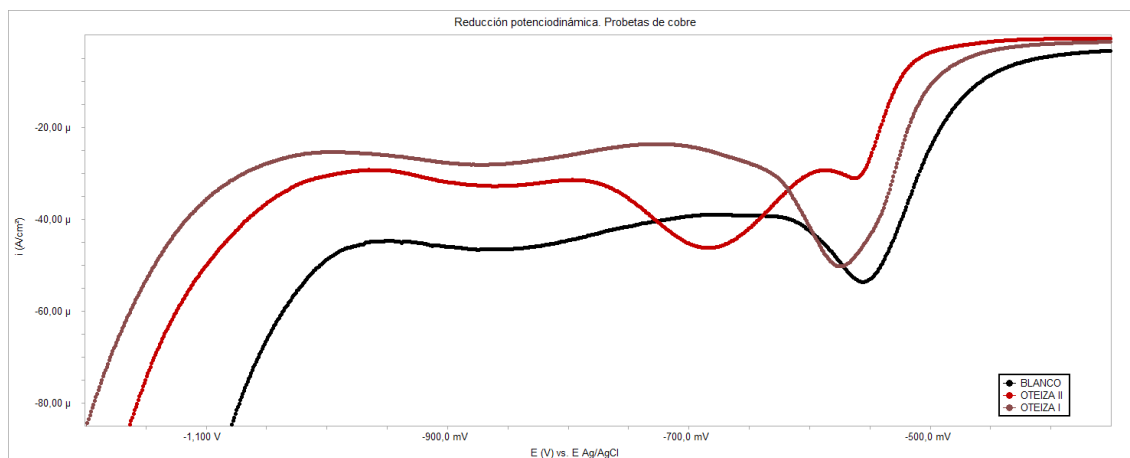
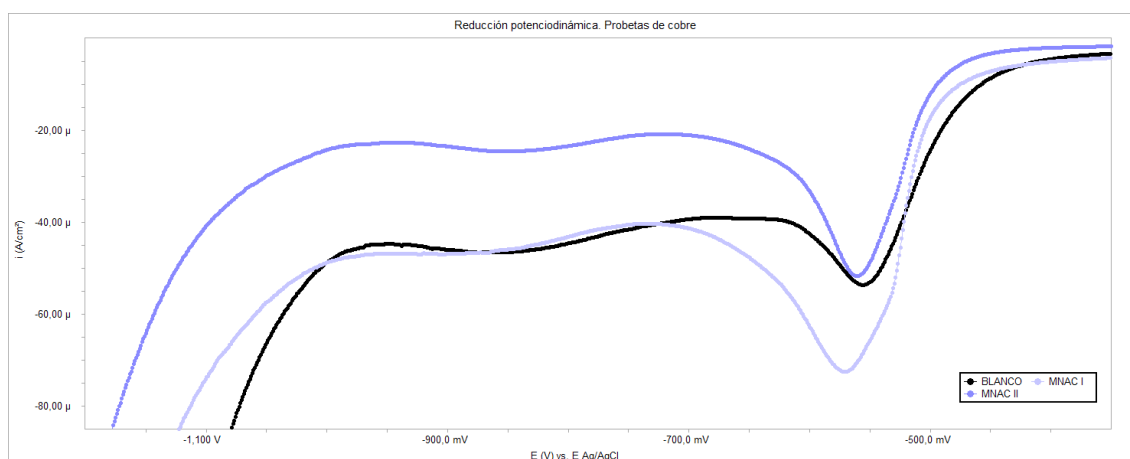
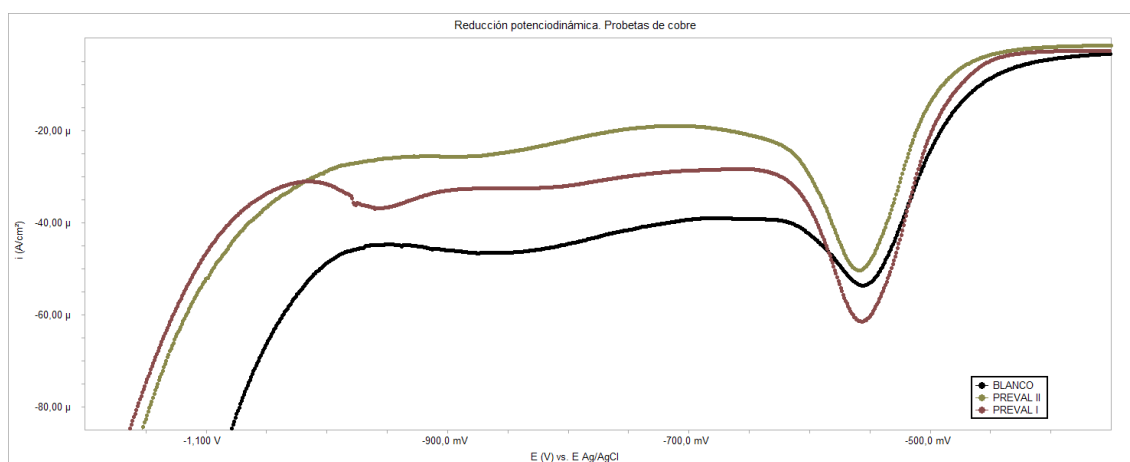
Comentarios generales,
observaciones

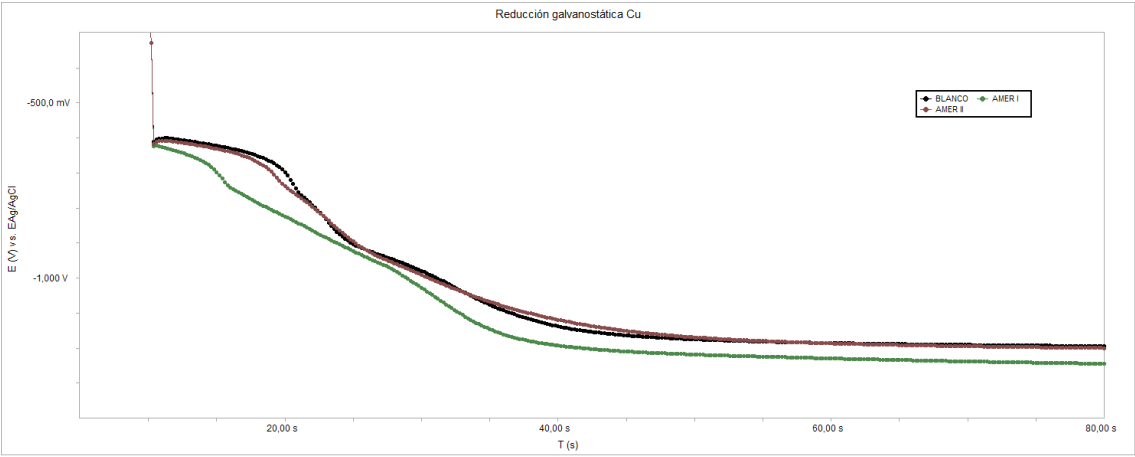
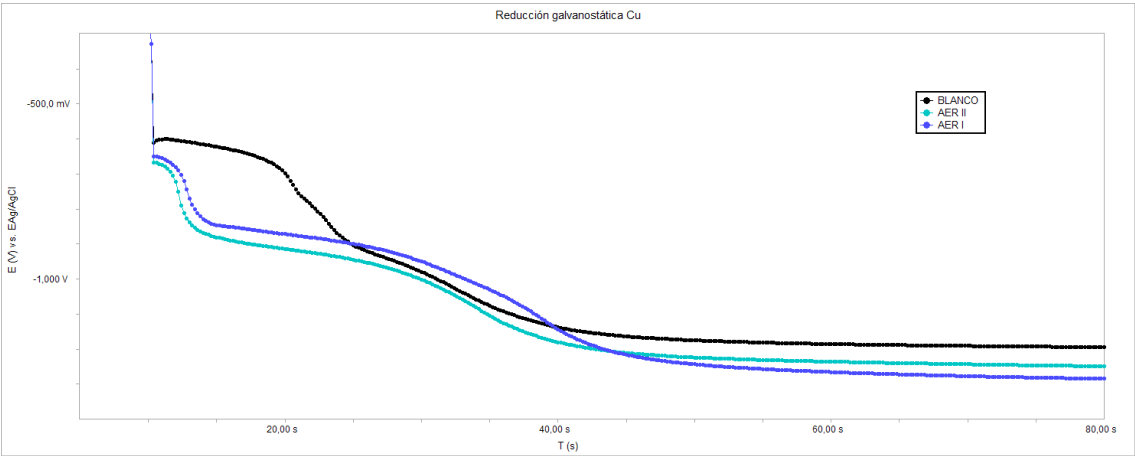
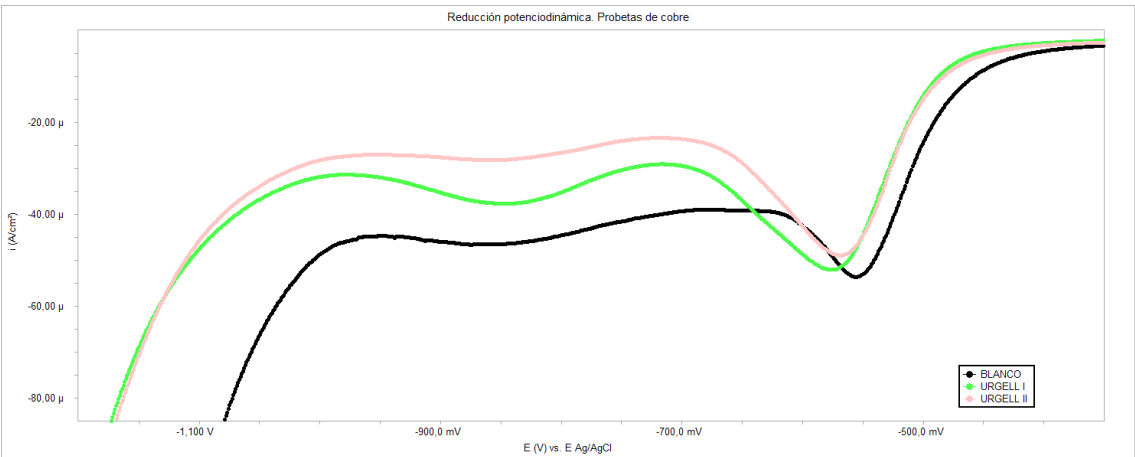
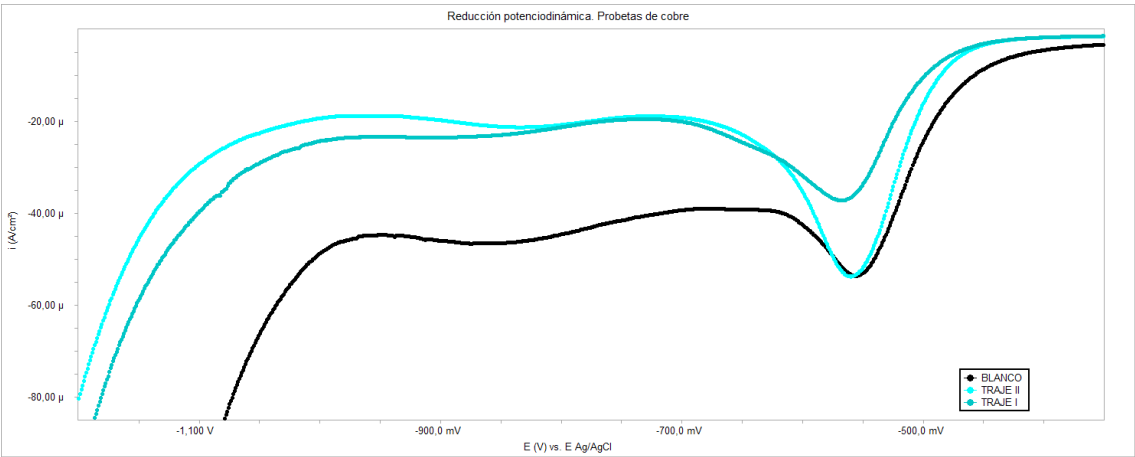
Anexo III

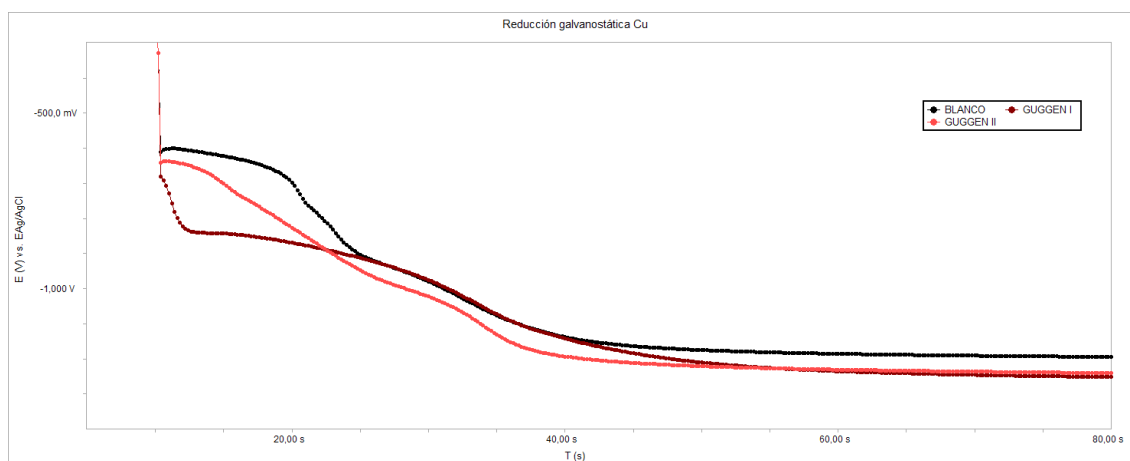
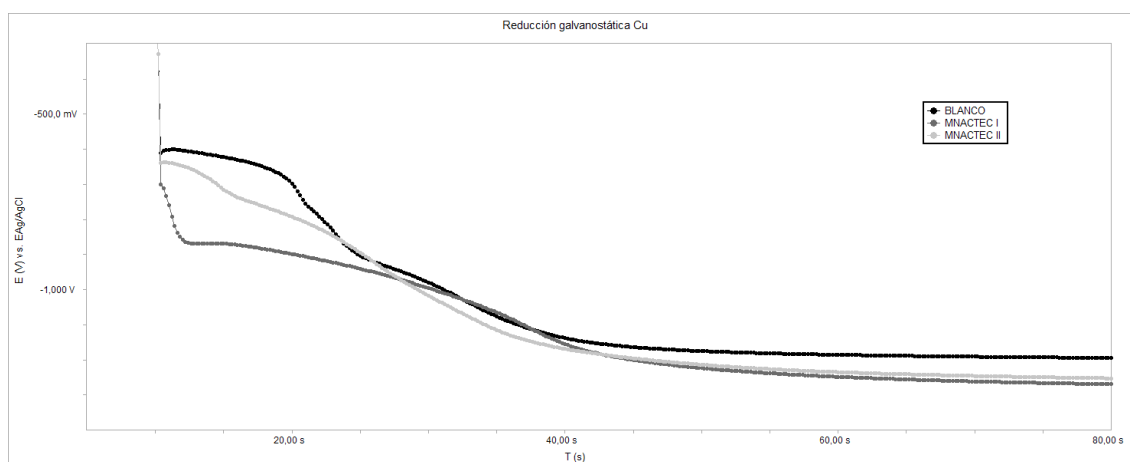
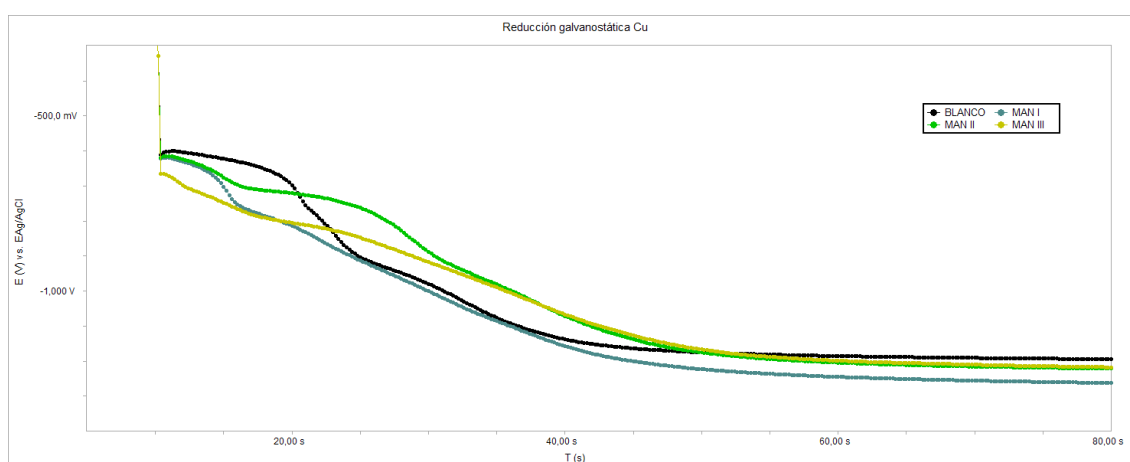
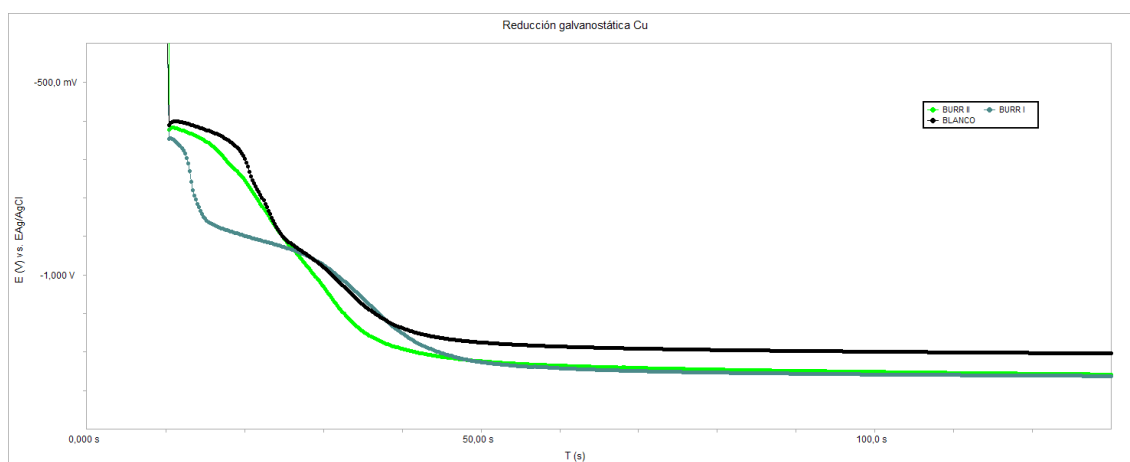
Reducciones electroquímicas potenciodinámicas y galvanostáticas de las probetas de Pb y Cu expuestas en los museos versus el blanco.

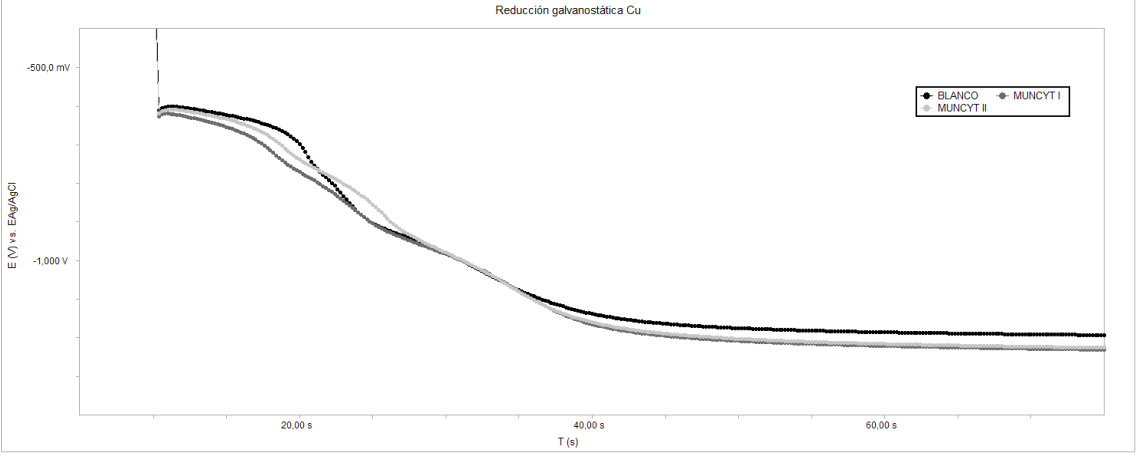
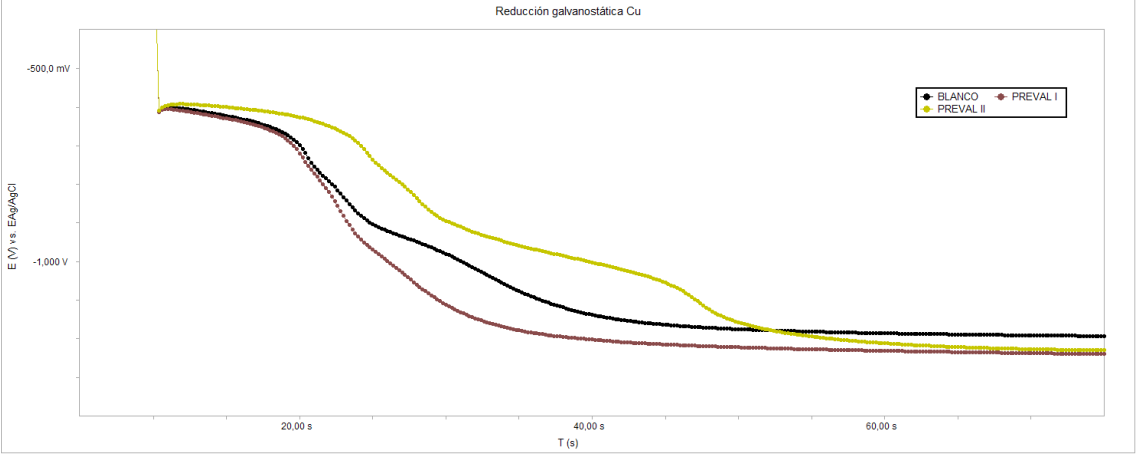
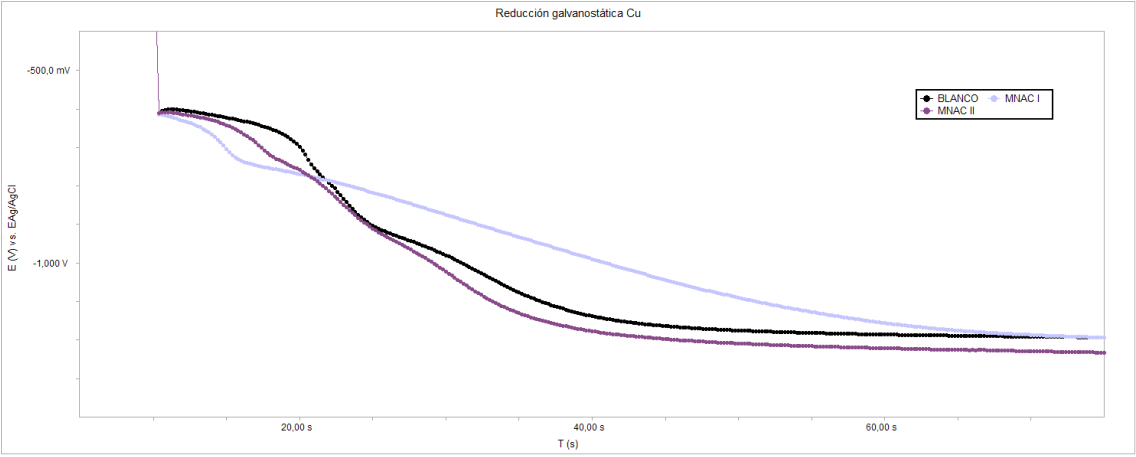
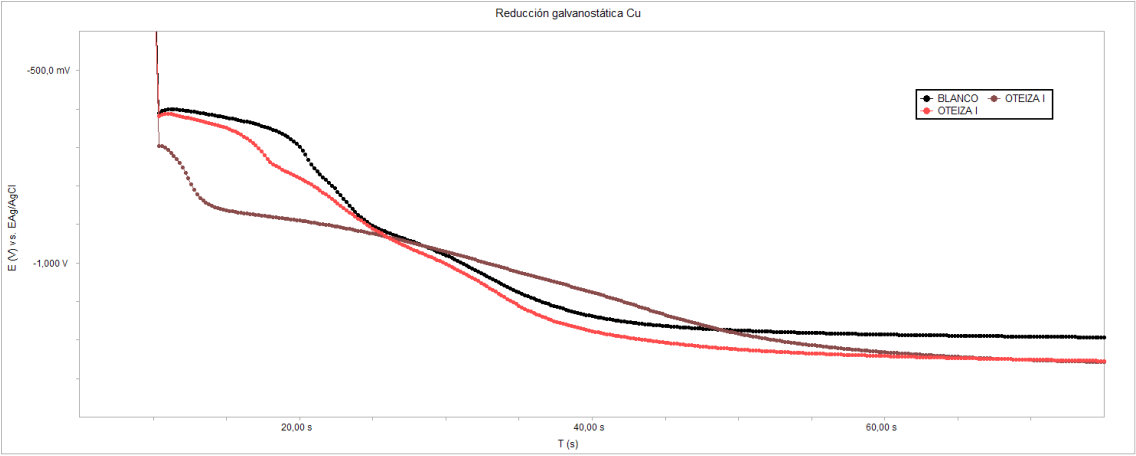


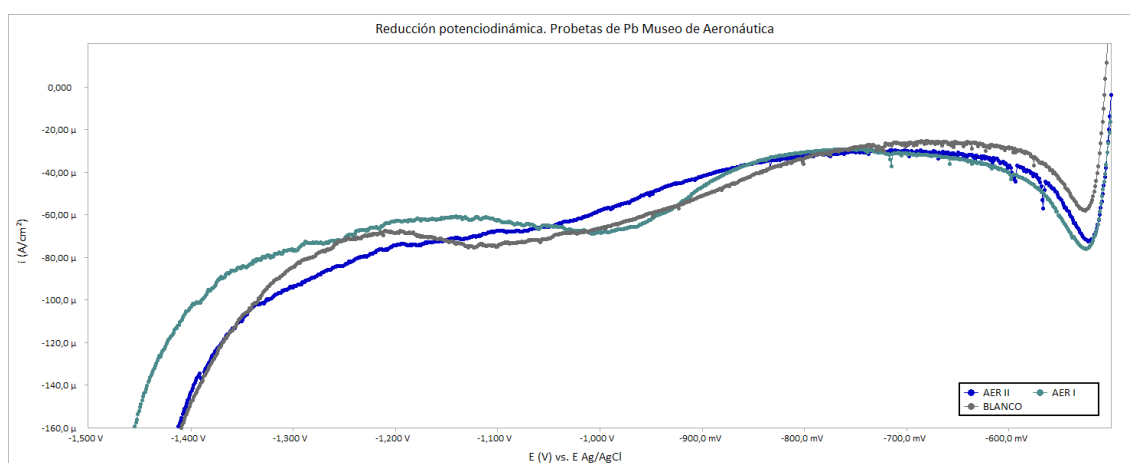
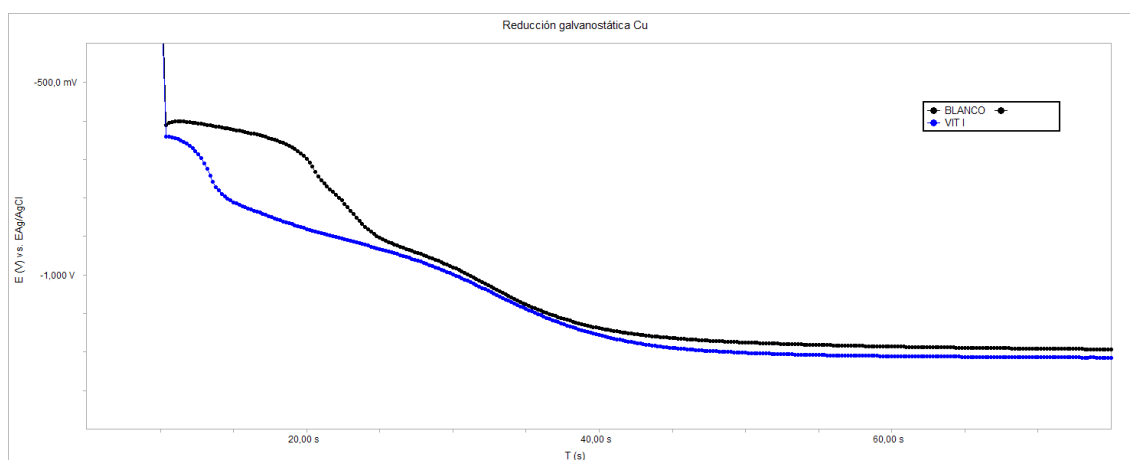
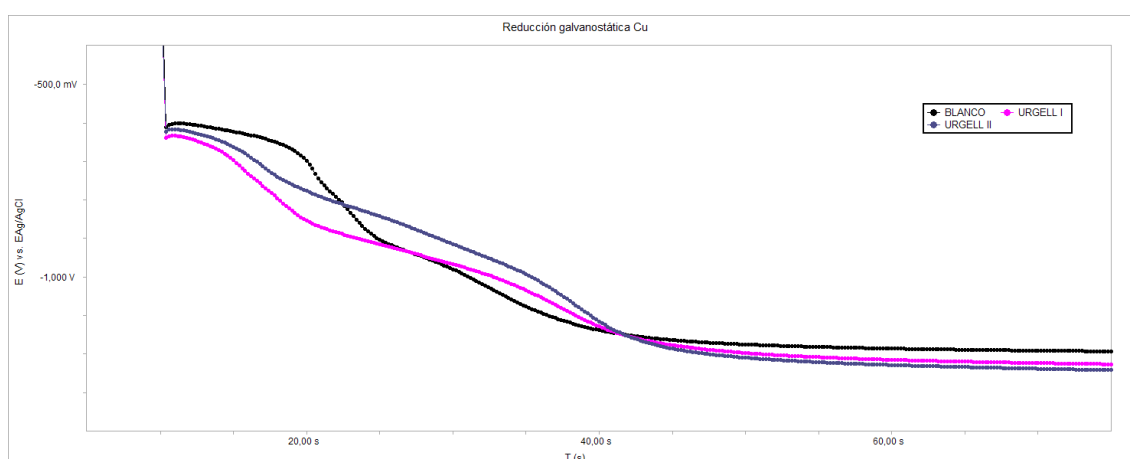
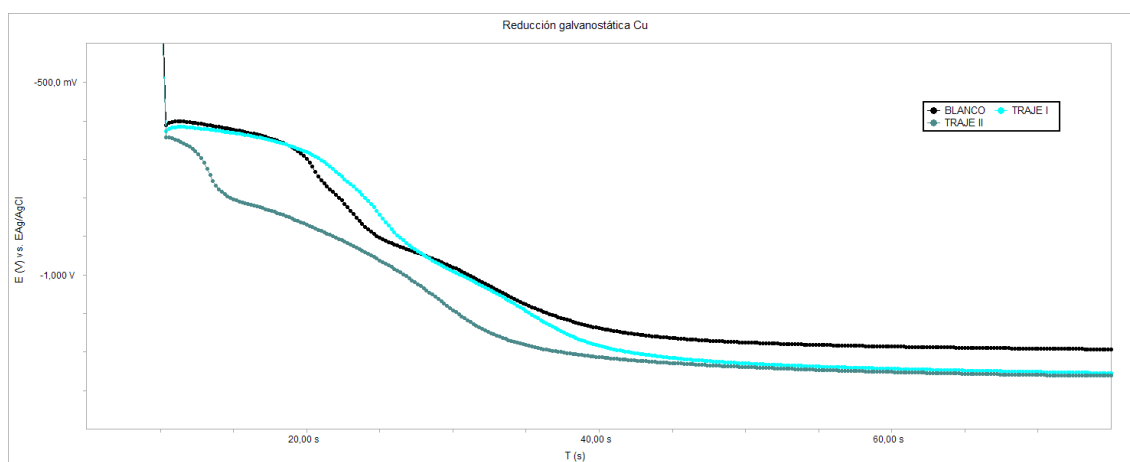


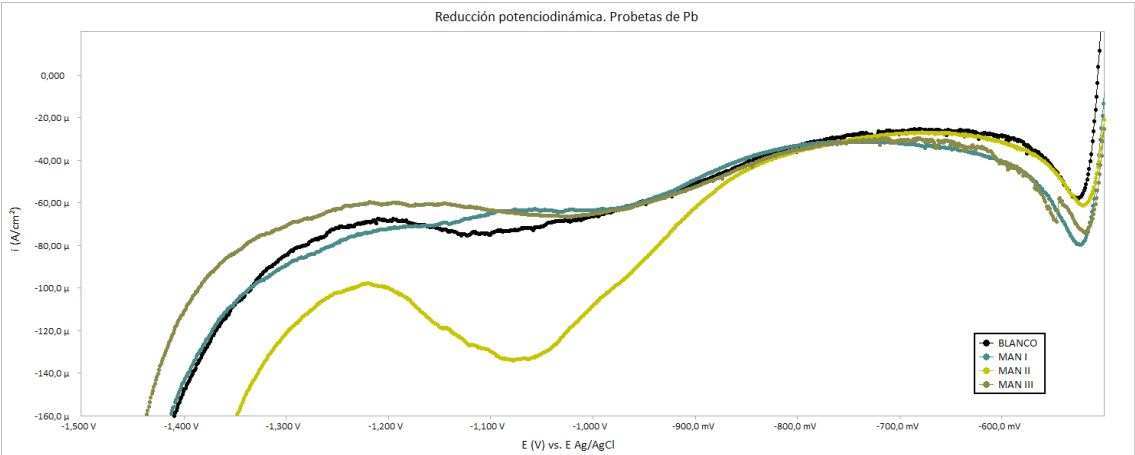
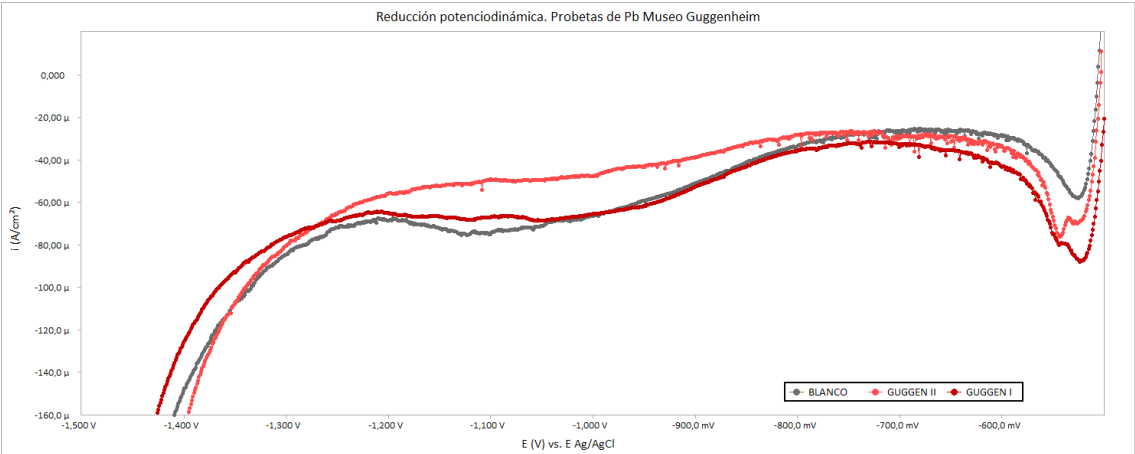
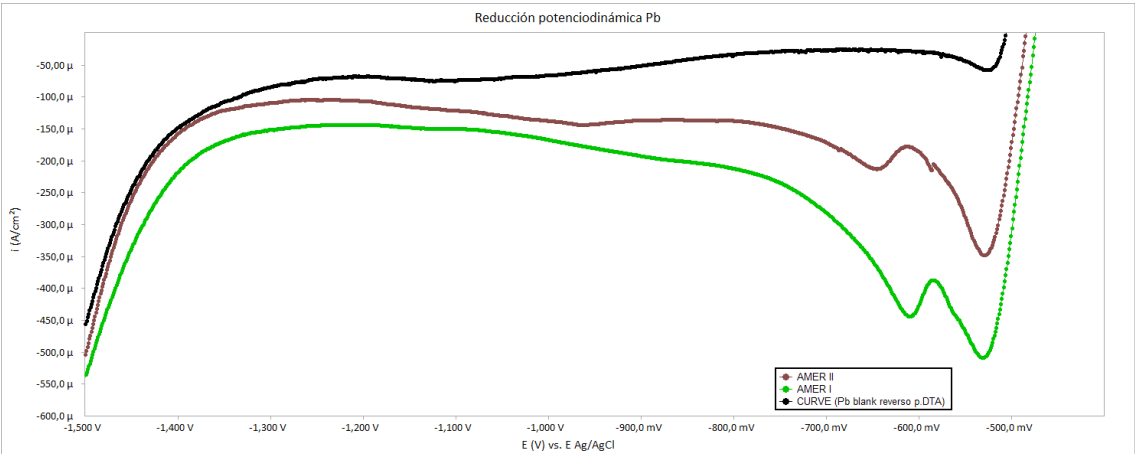
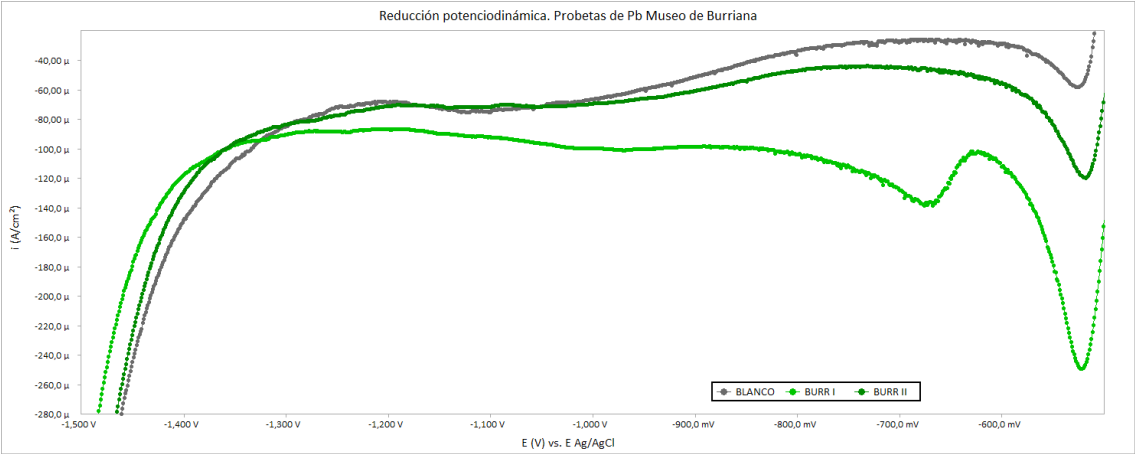


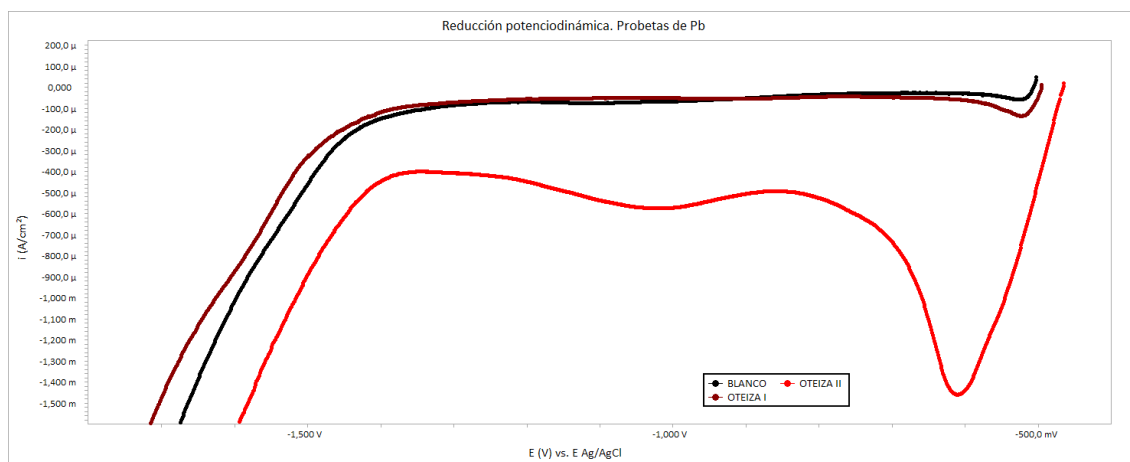
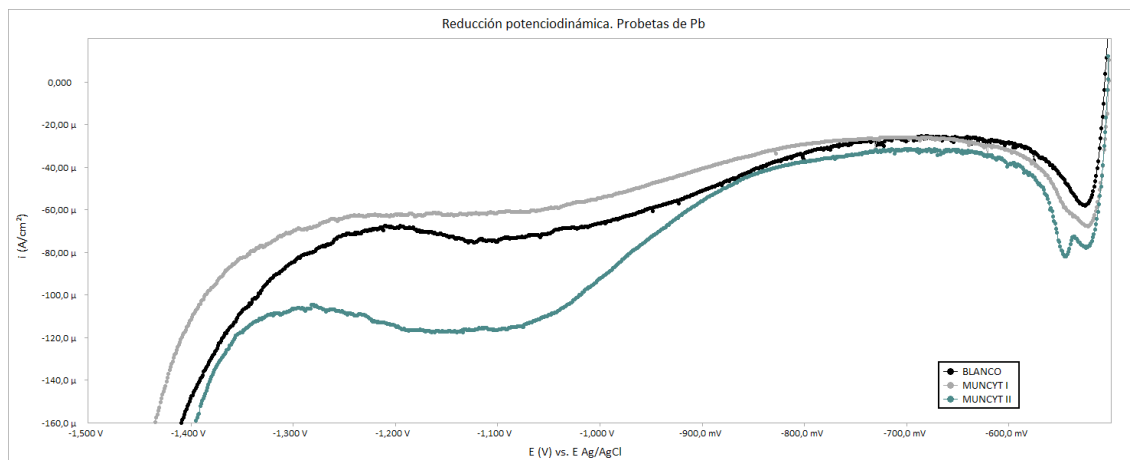
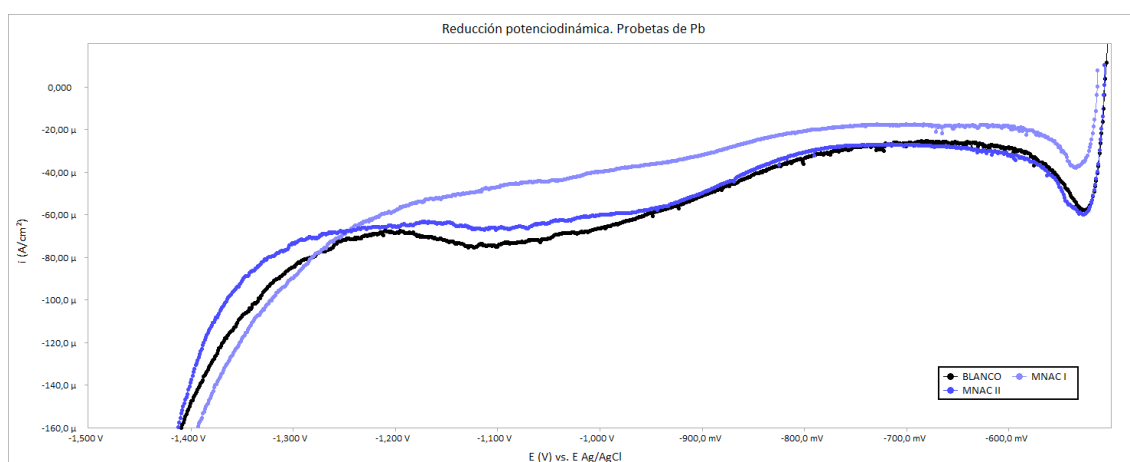
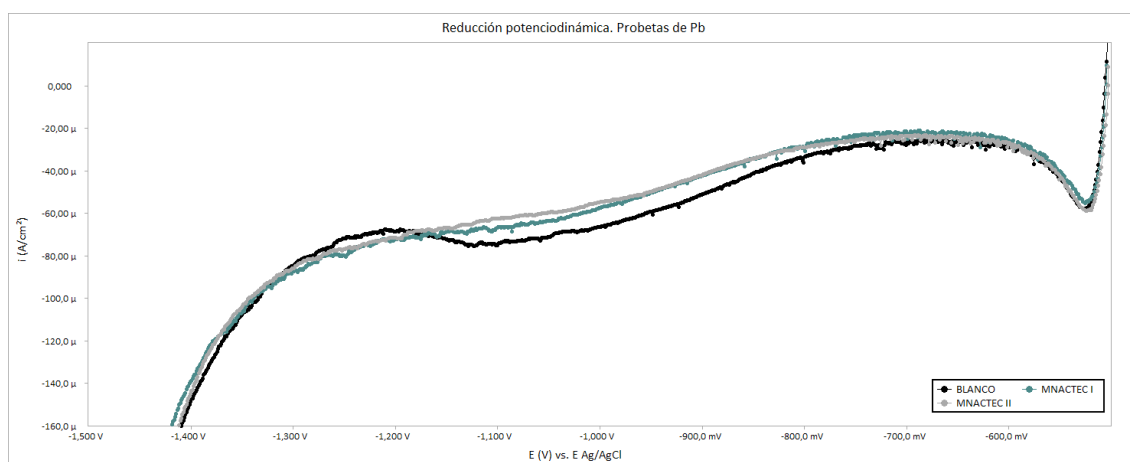


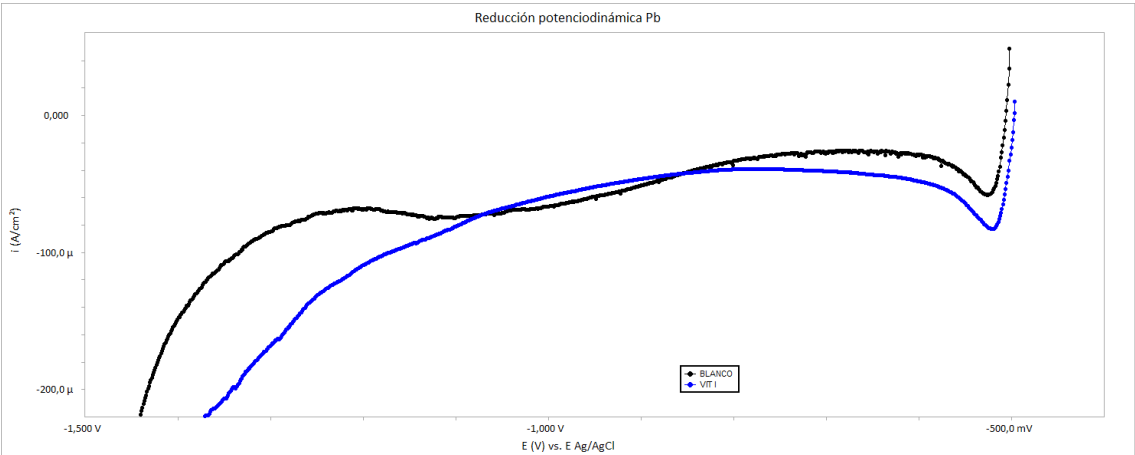
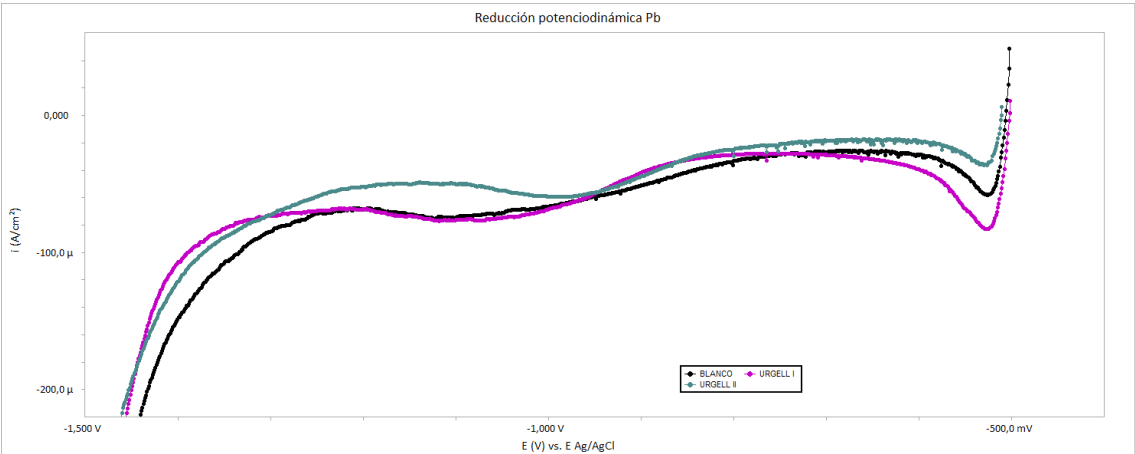
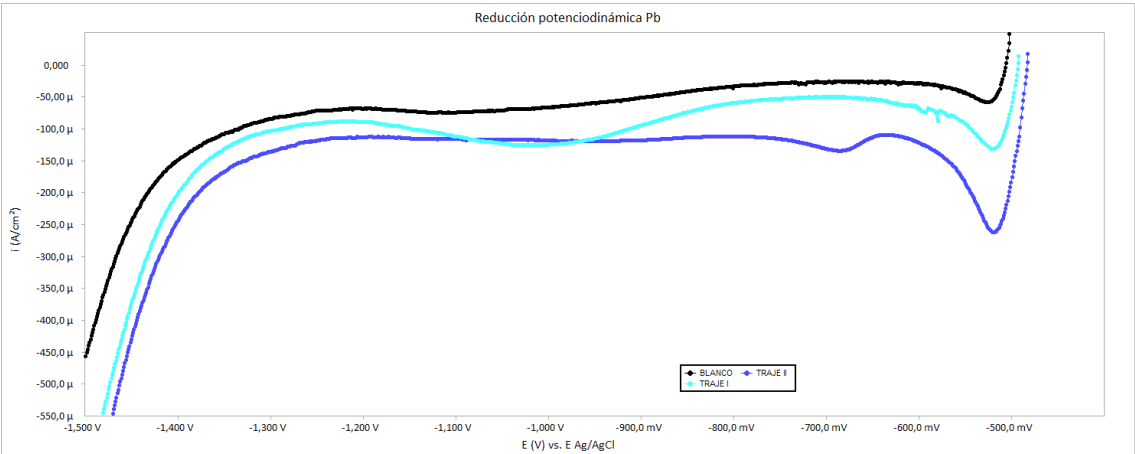
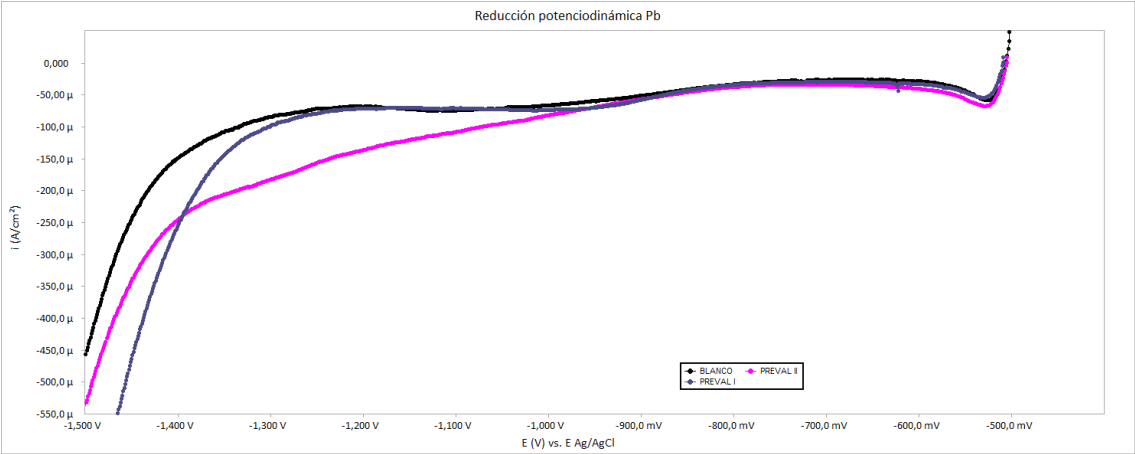


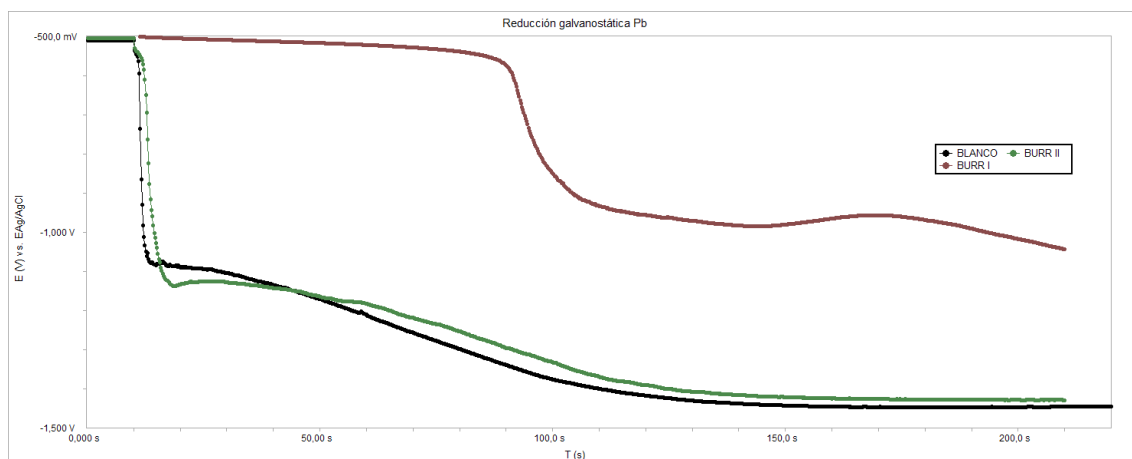
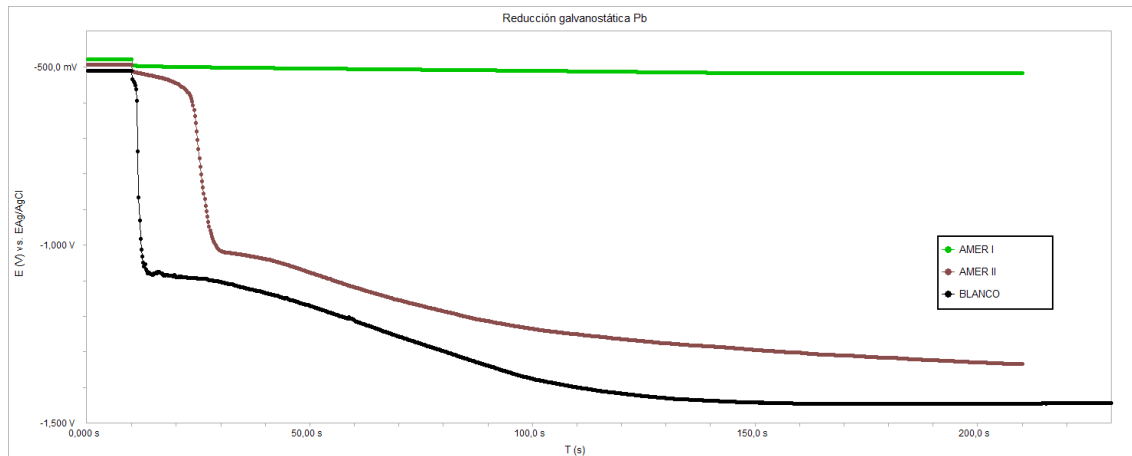
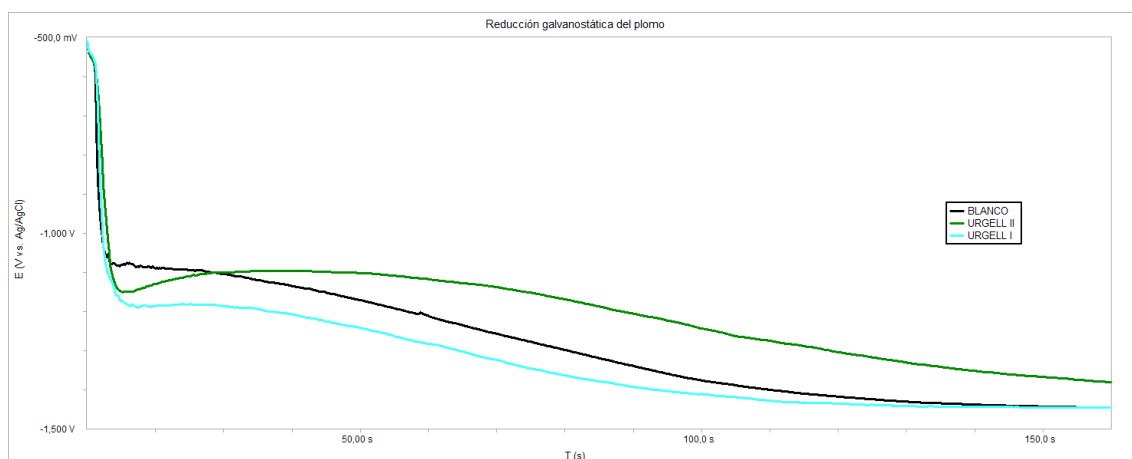
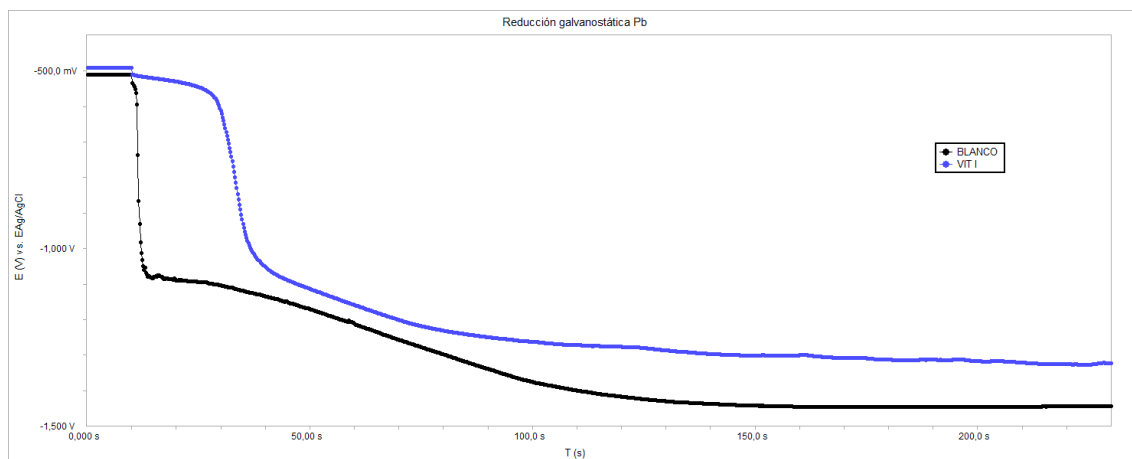


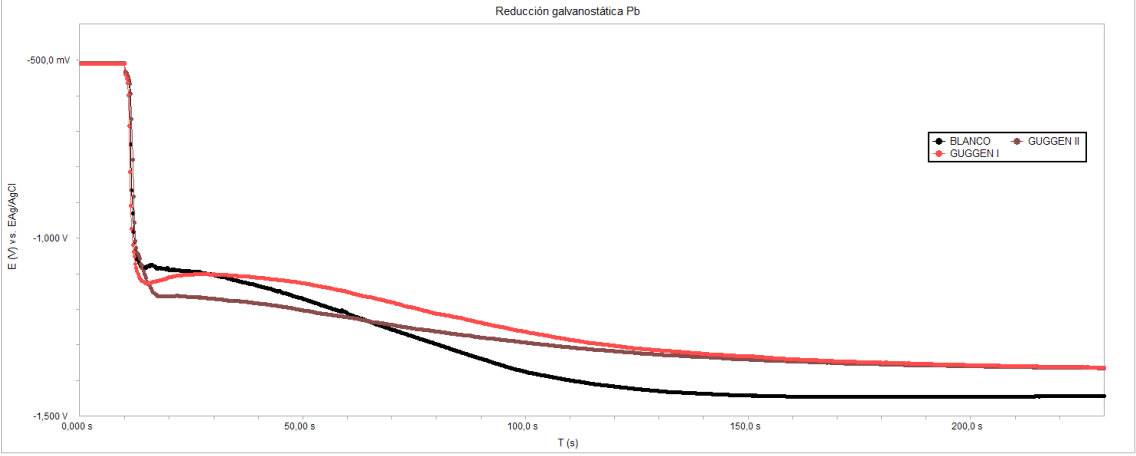
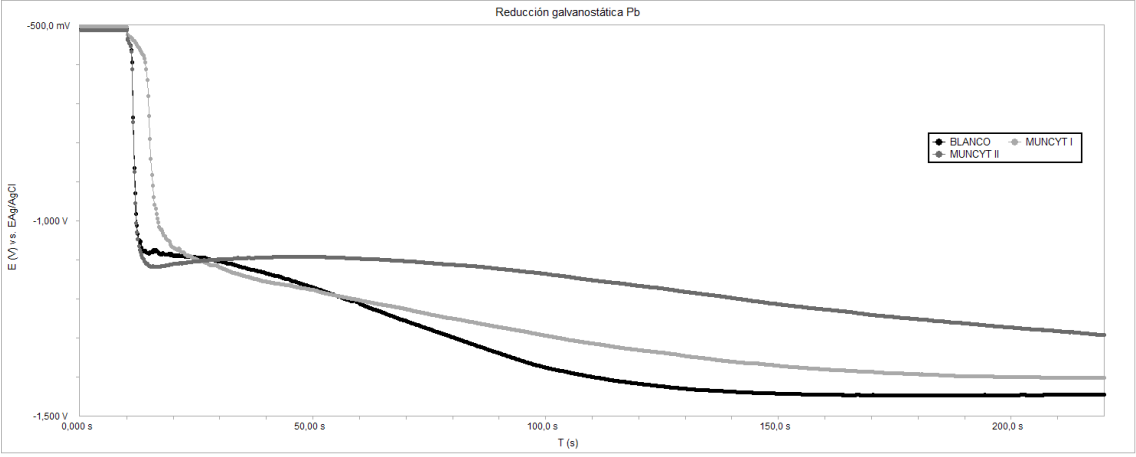
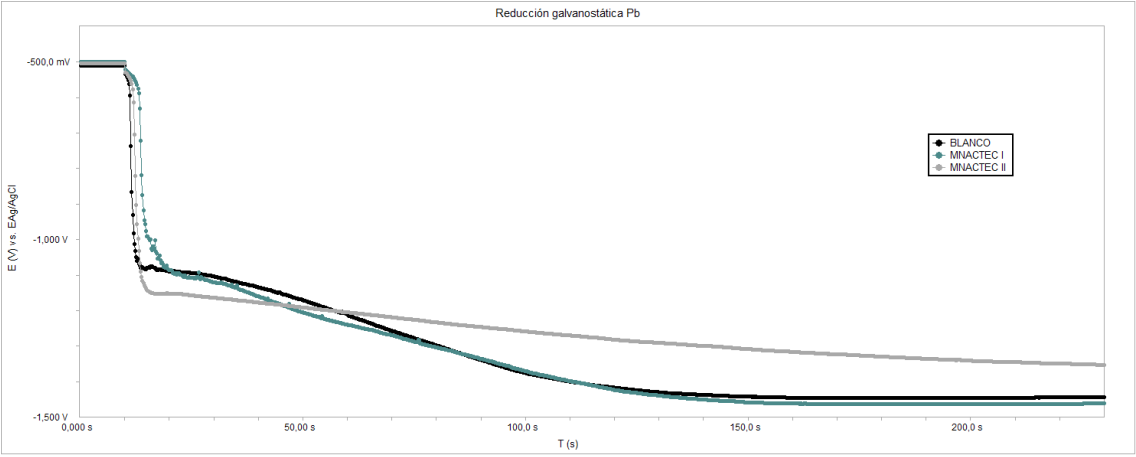
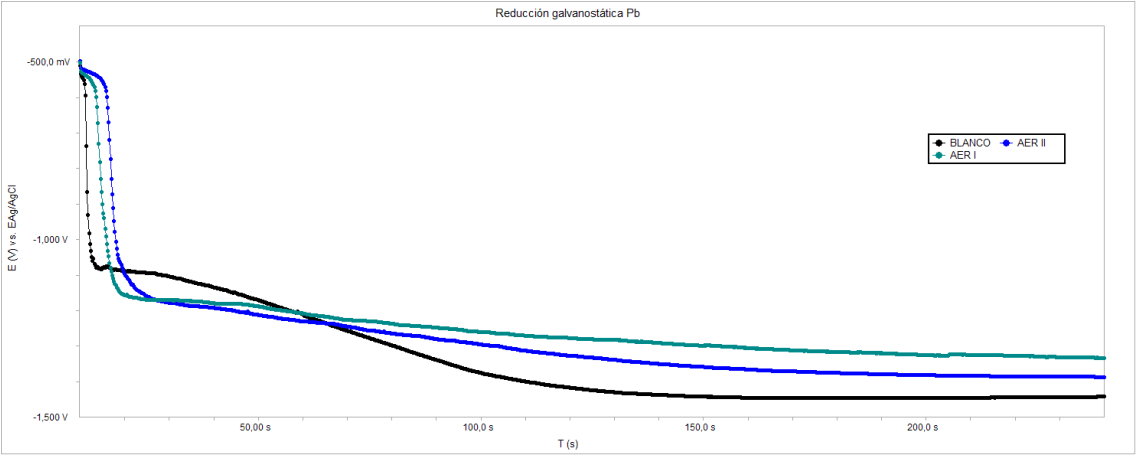


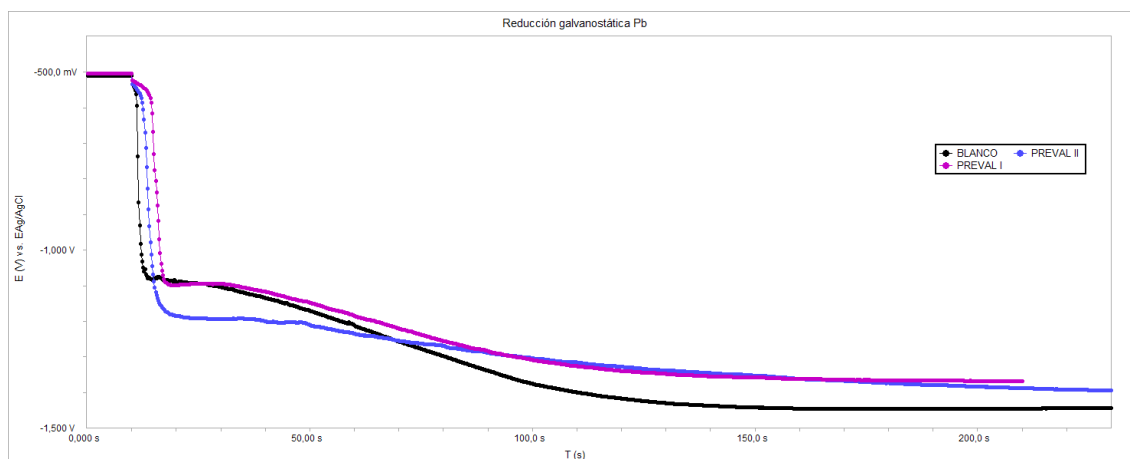
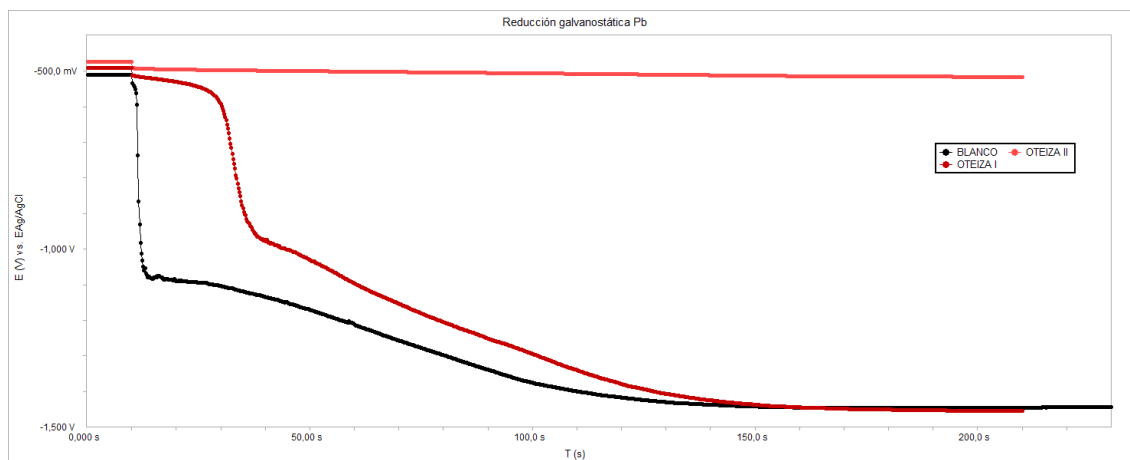
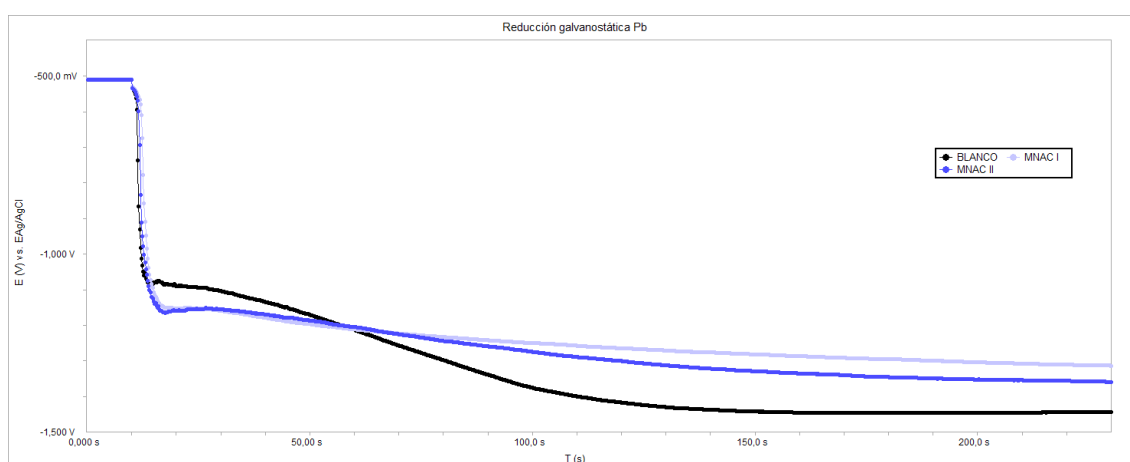
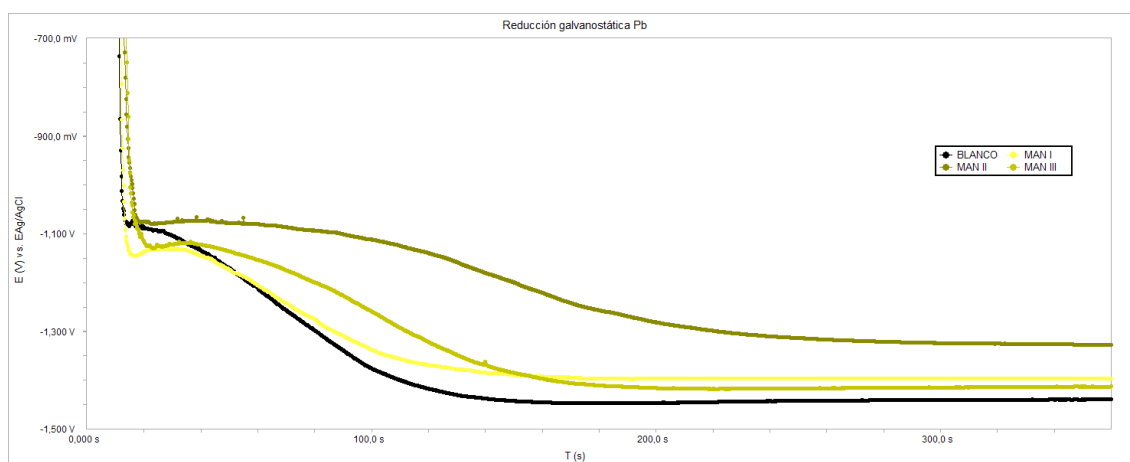


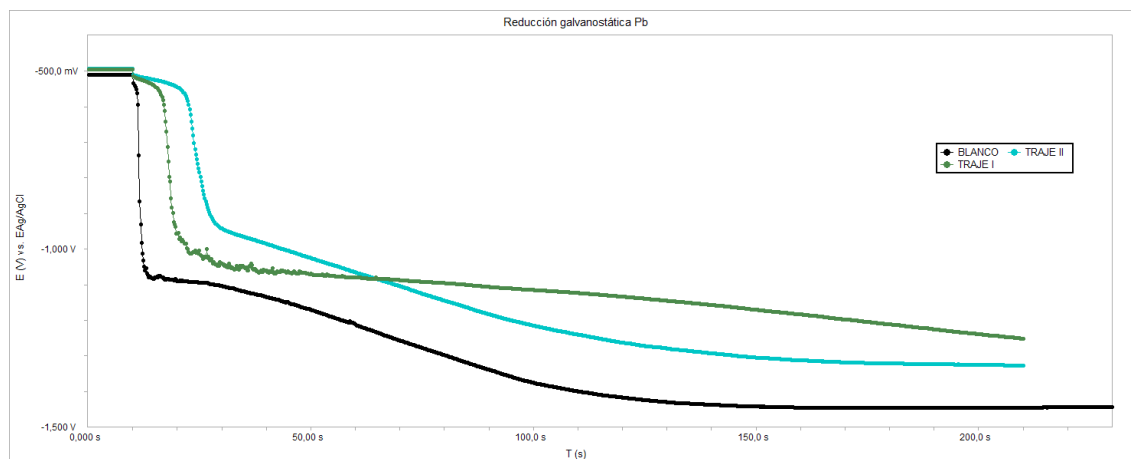












Reducciones electroquímicas potenciodinámicas y galvanostáticas para las probetas de Cu y Pb expuestas en la Universidad de Strathclyde versus el blanco.

